

N° d'Ordre : D. U. 1909

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL
(UFR Sciences et Technologies)

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 600

THESE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITÉ
Spécialité : Physique de l'atmosphère

Par **BOURCIER Lauréline**

Titulaire du Master recherche spécialité Physico-Chimie de l'Atmosphère et Climat

**Transport et dépôt de particules et radionucléides
au puy de Dôme, France**

Soutenue publiquement le 22 janvier 2009, devant la commission d'examen.

Commission d'examen :

| | |
|---------------------|--|
| Président | Paolo LAJ (LaMP, Clermont-Ferrand) |
| Rapporteurs | Jean Luc JAFFREZO (LGGE, Grenoble) Jean Louis COLIN (LISA, Créteil) |
| Examineur | Olivier MASSON (IRSN, Cadarache) |
| Invité | Nathalie POISSON (ADEME, Angers) |
| Directeur | Guy CAUTENET (LaMP, Clermont-Ferrand) |
| Co-directeur | Karine SELLEGRI (LaMP, Clermont-Ferrand) |

Remerciements

Il est d'usage de commencer par la direction. Je remercie Andrea Flossmann, directrice de l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont Ferrand, Nadine Chaumerliac, ancienne directrice du Laboratoire de Météorologie Physique, et Wolfram Wobrock, actuel directeur du Laboratoire de Météorologie Physique, de m'avoir acceptée et permis de réaliser une thèse au sein du LaMP.

Je voudrais à présent remercier les personnes qui m'ont financées. D'une façon générale, merci à l'ADEME et l'IRSN d'avoir cru en ce projet et de m'avoir accordé votre confiance pour le réaliser. Un peu plus en détails, je remercie Nathalie Poisson (mon ingénieur ADEME) et Olivier Masson (mon tuteur IRSN) de m'avoir suivie durant ces 3 années.

Un grand merci aussi à Jean Louis Colin (LISA, Créteil) et à Jean Luc Jaffrezo (du LGGE, Grenoble) d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes autres encadrants, sans qui, évidemment, cette thèse n'aurait pas vu le jour. Merci à Guy Cautenet, cher directeur de thèse, d'avoir prêté ton nom pour cette thèse à tendance expérimentale. Merci d'avoir été présent, que ce soit pour des discussions scientifiques ou des conversations d'ordre plus général. Tu m'as plusieurs fois dit « n'avoir servi à rien » (je cite) pendant ma thèse et pourtant, sans le savoir, tu as su m'inspirer des idées (scientifiques). Les deux derniers grands acteurs de cette thèse, Paolo Laj (encadrant officieux) et Karine Sellegri (co-directrice officielle), un grand merci à vous deux. J'ai pu compter sur vous (en chair et en os ou via mail), merci d'avoir toujours été présents, quand j'étais à court d'idées ou simplement quand j'ai voulu prendre des vacances (et oui, j'ai été chanceuse...), merci aussi d'avoir répondu à mes interrogations. On ne le sait pas quand on signe pour faire une thèse mais j'ai pu me rendre compte que vous aviez été un encadrement idéal.

Avant d'aller plus loin, je m'excuse auprès de ceux que j'aurais oublié alors qu'ils ont contribué, de près ou de loin, à ce travail ; je les remercie de leur aide et de ne pas me tenir rigueur de mon oubli...

Je voudrais à présent remercier le personnel de l'OPGC et du LaMP. C'est la bonne ambiance du labo qui m'a en partie donné envie de rester pour y faire une thèse. Jean Marc P., Marion B., David P., Laurent P., Christian R., Eric G., Claude H. et Christophe B., merci pour votre disponibilité et votre bonne humeur toujours présente. Un grand merci en particulier à

Pierre C., ancien technicien, qui a été mon binôme attitré du vendredi au puy de Dôme, celui que j'ai embêté pour apprendre à me servir de la chromatographie, m'aider à ramasser l'eau de pluie, commander le matériel et d'autres tâches en tout genre. Et tout ça, toujours avec le sourire. Merci à Cécile Y., Sylviane B. et Florence H. pour avoir résolu les questions administratives, toujours dans la bonne humeur. Merci aussi à Sandra B., Philippe C. et Sandrine R. pour mes problèmes informatiques. Je n'oublie pas non le personnel IRSN, qui a beau être à 500 km d'ici, vous avez répondu « présent » pour résoudre les différents problèmes rencontrés ou les interrogations. Merci en particulier à Pascal P. (en plus des problèmes techniques, tu as supporté ma mauvaise humeur...) et Gaël L. R. pour nos échanges scientifiques.

Je remercie également les autres thésards, ou plus largement, les compagnons d'aventure, Raphaëlle, Hervé V., Vincent M., Guillaume (au moins 3), Olivier C., Mathieu R., Jamal Y., Pascal B. et Séverine, pour avoir fait des mesures pour moi au puy de Dôme (Hervé, tu te souviens de la descente en sac poubelle?...), supporté mes problèmes informatiques et mes « ronchonnages » au bureau, les sorties du week end pour ne pas oublier qu'on a une vie.

Une pensée pour Jean Claude R., sans toi, je n'aurais jamais découvert le monde des particules et sans doute, n'en serais pas là aujourd'hui... Merci.

Merci à ma famille, surtout de ne pas m'avoir tenu rigueur de mes absences aux repas de famille. A ma mère en particulier, pour m'avoir laissé suivre mes envies, ne pas m'avoir imposé les choix « politiquement corrects », tu m'as laissé faire selon mes goûts et pour cela, je t'en suis reconnaissante. Ringrazio anche la mia “nuova famiglia italiana” per avermi accolto a braccia aperte, anche se non parlavo la stessa lingua, e per aver avuto sempre un pensiero di riguardo per me.

Une dernière personne, à qui je dois beaucoup et qui va râler de se trouver dans les remerciements. Ma « tendre et douce » moitié. Sous tes airs d'ours bourru, tu as fait preuve d'une patience infinie, que ce soit pour m'expliquer les sciences ou supporter mes sautes d'humeurs (surtout la dernière année). J'ai toujours pu compter sur toi et sans doute, la dernière année aurait été plus difficile sans ton soutien.

Je voudrais dédier une partie de ce travail à quelqu'un à qui je n'ai jamais cessé de penser, malgré son absence, papa...

Résumé

Les particules jouent un rôle important tant sur la qualité de l'air que sur le bilan radiatif de la Terre et l'étude des mécanismes de transport et de dépôt est donc importante pour mieux quantifier leur cycle de vie. Ce travail est une contribution à une meilleure connaissance des facteurs influençant la composition des particules, des gouttelettes de nuage et de la pluie. La spécificité de notre étude est de coupler, sur un ensemble de 3 sites (puy de Dôme (1465m), Opme (660 m) et Cézeaux(400m)), des observations sur la composition chimique et l'activité de radionucléides dans les différents compartiments nuage/pluie/aérosol. Nous observons, dans la phase aérosol, des concentrations ioniques et carbonées et une activité de radionucléides plus élevées l'été que l'hiver au puy de Dôme, à l'inverse de ce qui est observé aux Cézeaux pour les composés chimiques. A partir de ces observations, nous proposons une composition représentative en fonction des masses d'air échantillonnées. Ce travail est complété par une étude de la phase liquide atmosphérique, nous permettant d'étudier le lessivage des polluants par les précipitations. L'étude des pluies a révélé un comportement similaire à celui de la phase aérosol au puy de Dôme, indiquant que l'activation et le lessivage des particules sont des facteurs prépondérants dans la composition de la pluie. Ceci est confirmé par une étude des facteurs environnementaux et structuraux des pluies qui ne semblent pas influencer de façon significative les rapports de lessivage. Notre travail met notamment en avant le rôle du transport longue distance de polluants particuliers dans la composition de la phase liquide atmosphérique.

Mots clé : inorganique, organique, ^{137}Cs , ^7Be , ^{210}Pb , aérosol, nuage, pluie, composition

Abstract

Aerosol particles play a key role both on air quality and on the radiative balance of the Earth. Their sources, as well as their deposition are key stages in their life cycle. This work is a contribution in a better knowledge of the chemical composition of particles, cloud droplets and rain droplets. The specificity of our study is to couple, on three sampling sites (puy de Dôme (1465 m a.s.l.), Opme (660 m a.s.l.) and Cézeaux (400 m a.s.l.)), observations on the chemical composition and the radionuclides activity in cloud/rain/aerosol phases. We observed, in aerosol phase, ionic and carbonaceous concentrations and radionuclides activity higher in summer than in winter at the puy de Dôme, inverse of the seasonal variation observed at the Cézeaux for chemical compounds. From these observations, we offer a representative composition de each mass air type. This work is supplemented by a study of cloud and rain liquid, which allow us to study the scavenging of the pollutants by the rain. The chemical composition of the rain reveals a similar behaviour to that of the particles at the puy de Dôme, indicating that the role of activation and scavenging of particles is preponderant in the composition of the rain. This is confirmed by a study of the environmental and structural factors of the rain which do not seem to influence the washout ratio in a significant manner. Our work highlights the role of long range transport of pollutants in the composition of atmospheric liquid phase.

Keywords: inorganic, organic, ^{137}Cs , ^7Be , ^{210}Pb , aerosol, cloudwater, rainwater, composition

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 14 |
| CHAPITRE I. ETAT DES CONNAISSANCES | 20 |
| I.1 Introduction | 20 |
| I.2 Composition de l'aérosol atmosphérique | 20 |
| I.2.1 Particules inorganiques et organiques | 20 |
| I.2.2 Radionucléides | 25 |
| I.3 Composition de l'eau de nuage | 28 |
| I.3.1 Composés ioniques | 28 |
| I.3.2 Radionucléides | 30 |
| I.3.3 Taux d'incorporation | 30 |
| I.4 Composition de l'eau de pluie | 31 |
| I.4.1 Composés ioniques | 31 |
| I.4.2 Radionucléides | 32 |
| I.4.3 Rapport de lessivage | 33 |
| I.5 Conclusion | 35 |
| CHAPITRE II. INSTRUMENTATION | 38 |
| II.1. Introduction | 38 |
| II.2. Sites de mesures | 38 |
| II.3 Découpage des masses d'air | 41 |
| II.4. Dispositif expérimental | 43 |
| II.4.1 Description des méthodes d'analyses | 44 |
| II.4.1.1 Gravimétrie | 45 |
| II.4.1.2 Chromatographie ionique | 45 |
| II.4.1.2.1 Principe de base | 45 |
| II.4.1.2.2 Limite de détection | 46 |
| II.4.1.2.3 Incertitudes liées à l'analyse par CI | 47 |
| II.4.1.2.4 Test de répétabilité | 47 |
| II.4.1.3 Analyse thermique évolutive | 48 |
| II.4.1.3.1 Principe de fonctionnement | 48 |
| II.4.1.3.2 Programme d'analyse | 48 |
| II.4.1.4 Total Organic Carbon analyser (TOC) | 51 |
| II.4.1.5 Spectrométrie γ | 52 |
| II.4.1.6 Spectrométrie de masse | 52 |
| II.4.2 Description des appareils d'échantillonnage | 53 |

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| II.4.2.1 Filtres totaux | 54 |
| II.4.2.1.1 Description | 54 |
| II.4.2.1.2 Protocole d'extraction | 55 |
| II.4.2.1.3 Evaluation de l'artefact positif de la fraction carbonée | 56 |
| II.4.2.1.4 Test homogénéité | 57 |
| II.4.2.1.5 Test de vieillissement | 59 |
| II.4.2.1.6 Bilan des blancs | 59 |
| II.4.2.1.7 Synthèse sur les incertitudes | 60 |
| II.4.2.2 Filtre haut volume | 61 |
| II.4.2.2.1 Description | 61 |
| II.4.2.2.2 Protocole d'extraction | 61 |
| II.4.2.2.3 Bilan des blancs | 62 |
| II.4.2.3 Impacteur en cascade 13 étages | 62 |
| II.4.2.3.1 Description | 62 |
| II.4.2.3.2 Protocole d'extraction | 63 |
| II.4.2.3.3 Bilan des blancs | 64 |
| II.4.2.4 Collecteur très haut volume | 64 |
| II.4.2.4.1 Description | 65 |
| II.4.2.4.2 Prélèvement | 66 |
| II.4.2.5 Impacteur 4 étages haut volume | 66 |
| II.4.2.5.1 Description | 67 |
| II.4.2.5.2 Prélèvement | 67 |
| II.4.2.6 TEOM | 67 |
| II.4.2.7 Tables de collecte | 69 |
| II.4.2.7.1 Description | 70 |
| II.4.2.7.2 Procédure de prélèvement | 70 |
| II.4.2.7.3 Bilan des blancs | 71 |
| II.4.2.7.4 Influence du dépôt sec | 71 |
| II.4.2.8 Impacteur à brouillard haut volume | 72 |
| CHAPITRE III. CARACTERISATION DES PROPRIETES CHIMIQUES DE L'AEROSOL | 76 |
| III.1 Introduction : l'aérosol au puy de Dôme | 76 |
| III.2. Variations de la masse totale de l'aérosol au puy de Dôme | 77 |
| III.2.1 Gravimétrie | 77 |
| III.2.2 Distributions granulométriques | 80 |
| III.2.3 Discussion | 81 |
| III.3 Variations de la composition chimique | 82 |

Table des matières

| | |
|--|------------|
| III.3.1 Composition en espèces ioniques | 82 |
| III.3.1.1 Cohérence de la base de données | 83 |
| III.3.1.2 Variation saisonnière mesurée sur filtres | 83 |
| III.3.1.2.a Puy de Dôme | 83 |
| III.3.1.2.b Cézeaux | 85 |
| III.3.1.3 Distributions granulométriques (impacteur) | 87 |
| III.3.2 Composition en espèces organiques | 90 |
| III.3.2.1 Mesure de EC et OC | 90 |
| III.3.2.1.a Puy de Dôme | 90 |
| III.3.2.1.b Cézeaux | 97 |
| III.3.2.2 Mesure de levoglucosane | 99 |
| III.3.3 Bilan de la composition chimique de l'aérosol | 100 |
| III.4 Variations des niveaux d'activité | 103 |
| III.4.1 Article 1 | 103 |
| III.4.2 Résumé de l'article | 121 |
| III.4.3 Résultats complémentaires | 122 |
| III.5 Analogie composés chimiques / radionucléides | 123 |
| III.5.1 Relations observées | 123 |
| III.5.2 Article 2 | 125 |
| III.5.3. Résumé de l'article | 138 |
| III.6 Etude du transport | 138 |
| III.6.1 Etude des échanges couche limite – troposphère libre (comparaison entre les sites) | 138 |
| III.6.2 Influence de l'origine de la masse d'air | 149 |
| III.6.2.1 Cas des composés ioniques | 149 |
| III.6.2.1.1 Article 3 | 149 |
| III.6.2.1.2 Résumé de l'article | 169 |
| III.6.2.1.3 Résultats complémentaires | 169 |
| III.6.2.2. Cas des radionucléides | 175 |
| III.6.2.3 Analogie composés chimiques / radionucléides | 176 |
| III.7. Conclusion | 177 |
| CHAPITRE IV. COMPOSITION DE L'EAU DE NUAGE | 180 |
| IV.1 Composition | 180 |
| IV.1.1 Contenu en espèces ioniques | 180 |
| IV.1.2 Contenu en radionucléides | 182 |
| IV.2 Taux d'incorporation des aérosols dans l'eau des nuages | 182 |
| IV.2.1 Cas des composés ioniques | 183 |

Table des matières

| | |
|---|------------|
| IV.2.2 Cas des radionucléides | 184 |
| IV.3 Conclusion | 186 |
| CHAPITRE V. COMPOSITION DE L'EAU DE PLUIE | 190 |
| V.1 Composition | 190 |
| V.1.1 Contenu en espèces ioniques | 190 |
| V.1.2 Contenu en radionucléides | 193 |
| V.1.3 Analogie composés ioniques / radionucléides | 195 |
| V.1.4 Comparaison avec l'eau de nuage | 196 |
| V.2 Dynamique de lessivage | 198 |
| V.3 Etude de l'influence de l'origine de la masse d'air | 203 |
| V.3.1 Cas des composés ioniques | 204 |
| V.3.2 Cas des radionucléides | 206 |
| V.3.3 Analogie composés ioniques / radionucléides | 207 |
| V.4 Rapport de lessivage | 207 |
| V.4.1 Cas des composés ioniques | 208 |
| V.4.2 Cas des radionucléides | 209 |
| V.4.3 Influence des différents paramètres météorologiques | 211 |
| V.4.3.1 Influence du type de masse d'air | 211 |
| V.4.3.2 Influence du spectre des gouttes | 214 |
| V.4.3.3 Influence du taux de précipitation | 215 |
| V.4.3.4 Synthèse des différents paramètres | 217 |
| V.4.4 Nouvelle proposition de calcul du rapport de lessivage | 218 |
| V.5 Conclusion | 219 |
| CONCLUSION GENERALE | 222 |
| BIBLIOGRAPHIE | 228 |
| LISTE DES FIGURES | 252 |
| LISTE DES TABLEAUX | 258 |
| LISTE DES ACRONYMES | 264 |
| ANNEXE A : CONTRIBUTION DES APPORTS LONGUE DISTANCE/LOCAUX AU NIVEAU DE LA POLLUTION PARTICULAIRE : ETUDE DE CAS | 268 |

Introduction

Introduction générale

Certains composants atmosphériques représentent un danger pour la santé humaine et jouent un rôle important dans les processus climatiques. Tel est le cas des particules atmosphériques qui peuvent d'une part, modifier les quantités d'énergies (solaire, tellurique) échangées dans la colonne atmosphérique et d'autre part, présenter une certaine toxicité lorsqu'elles sont inhalées. D'un point de vue climatique, les particules d'aérosol interviennent dans un grand nombre de processus. Elles modifient le bilan énergétique de la planète en interagissant directement avec le rayonnement incident et indirectement par leur capacité à former des gouttelettes de nuages (activité CCN, « Cloud Condensation Nuclei ») dans le cycle de vie des nuages ([McFiggans et al., 2006](#)). Ces deux effets sur le climat dépendent fortement de leurs propriétés chimiques et microphysiques. Alors que les effets de la taille de l'aérosol sur ses propriétés radiatives ou CCN sont assez bien cernés, le rôle de sa composition chimique est plus complexe. Les propriétés d'absorption associées à certains composés tels que la suie interviennent particulièrement dans l'effet direct ([Hansen et al., 2000](#) ; [Jacobson, 2001](#)) alors que les propriétés de solubilité de certains composés tels que les sels de mer, le sulfate d'ammonium ou certaines substances organiques sont prépondérantes dans leur capacité à jouer le rôle de noyaux de condensation nuageuse ([Ghan et al., 1998](#)). Récemment, les composés organiques ont particulièrement retenu l'attention des chercheurs en raison de leur abondance, de leur diversité, de leur rôle reconnu dans les processus climatiques en jeu ([Cruz and Pandis, 1997](#); [Corrigan and Novakov, 1999](#); [Prenni et al., 2001](#); [Raymond and Pandis, 2002](#)). D'un point de vue sanitaire, les particules d'aérosol anthropiques sont considérées comme des polluants, en particulier lorsqu'elles sont de petite taille car elles pénètrent plus profondément au sein du système respiratoire ([Iwai, 2000](#) ; [Chameides and Bergin, 2002](#) ; [Watson, 2002](#) ; [Pope et al., 2002](#) ; [Godish, 2004](#)).

Il apparaît donc que les particules atmosphériques doivent être caractérisées autant d'un point de vue microphysique que du point de vue chimique, et ce, avec une résolution spatiale et temporelle la plus élevée possible.

Les concentrations particulières et leur composition sont le résultat de nombreux processus qui régissent le cycle de vie des particules (voir figure 1).

Introduction générale

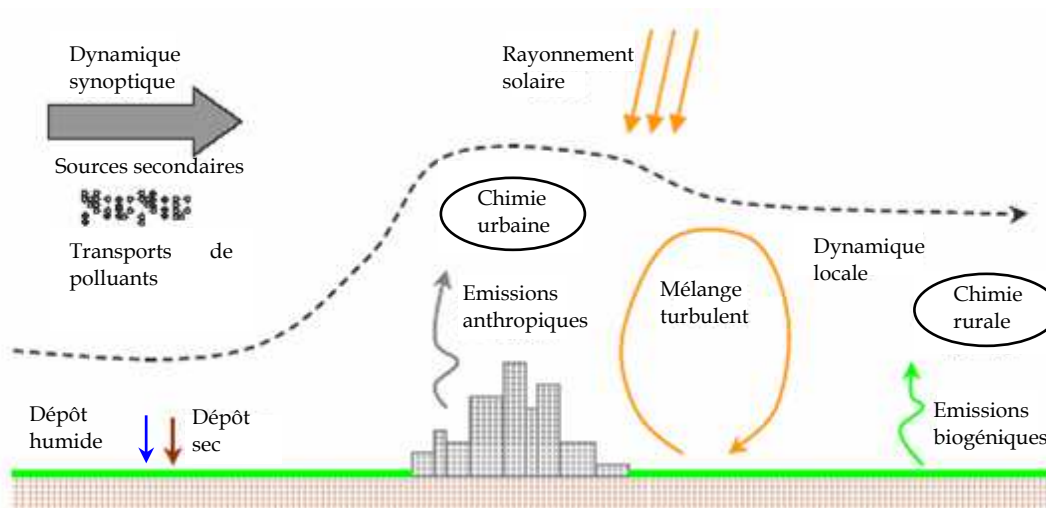


Figure 1. Processus dynamiques et chimiques.

Elles se trouvent émises dans l'atmosphère par différents processus primaires (combustion, processus mécaniques...) ou secondaires (conversion gaz/particules) qui conduisent à une grande variabilité dans la taille des particules produites. Elles sont ensuite transportées dans l'atmosphère où leurs propriétés sont modifiées sous l'effet de processus physiques (coagulation, condensation) et photochimiques. Le temps de vie des particules submicroniques est considérable (quelques jours à quelques semaines), ce qui leur confère la possibilité d'être transportées sur de longues distances. La fin de vie d'un aérosol est le dépôt, soit sec (principalement par sédimentation), soit humide (lessivage dans et sous le nuage).

La nature chimique des particules atmosphériques peut être différente suivant le type de source ou leur temps de vie dans l'atmosphère. Ainsi, connaître la composition chimique de la phase particulaire permet d'étudier les sources en un lieu donné. Si certaines sources sont bien caractérisées (sels de mer, poussières désertiques, etc.), d'autres le sont beaucoup moins en raison de la complexité du mode d'émission (combustion de feux, de moteurs...). D'autre part, le mélange de plusieurs sources et l'altération d'un aérosol par condensation de gaz semi volatiles lors de son trajet compliquent encore notre capacité à prévoir la composition d'une population de particules en un lieu donné.

Parmi les composantes de l'aérosol troposphérique, l'aérosol désertique émis par les surfaces arides du globe représente la composante principale, avec une proportion d'environ 43% de la masse totale d'aérosol produite par an, toutes sources naturelles et anthropiques confondues ([Andreae, 1995](#)), la fraction massique de poussières minérales des particules

Introduction générale

submicroniques est comprise entre 5 et 8% et pour les particules supermicroniques, elle est entre 31 et 37% (Putaud et al., 2004). Ces apports de poussières désertiques « longue distance » peuvent conduire à des masses d'aérosol importantes, même en cas d'émissions locales limitées. Il est donc important d'être capables de discerner la composante locale de l'aérosol des apports « longue distance » et de distinguer les sources (naturelle ou anthropique).

Parmi les composés chimiques présents dans l'aérosol, on trouve des composés traces, non réactifs qui peuvent être particulièrement utiles au suivi du cycle de vie d'une particule. Les radionucléides représentent, par exemple, de bons traceurs.

Les radionucléides naturels (^7Be et ^{210}Pb) et artificiel (^{137}Cs) sont liés principalement aux particules submicroniques et sont régulièrement utilisés pour l'étude des processus de transport atmosphérique (Feely et al., 1989 ; Dibb, 1989 ; Brost et al., 1991 ; Hötzel et al., 1992 ; Todorovic et al., 1999 ; Jordan et al., 2003). La caractérisation des niveaux d'activité est donc importante pour une meilleure compréhension des processus atmosphériques mais également en raison de leur impact radioécologique (surtout dans le cas des artificiels). Les mécanismes de remise en suspension de radionucléides déposés peuvent conduire à une surexposition par inhalation aux radiations. Ils peuvent également être ingérés par les animaux et soit déposés à la surface des végétaux soit intégrés par les végétaux (Rosner and Winkler, 2001).

Mon travail de thèse a pour cadre une collaboration entre l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et l'Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire (IRSN) avec deux objectifs principaux. Le premier est la caractérisation des variations temporelles de la nature des particules ainsi que l'identification des sources. La problématique de cette partie de la thèse est principalement basée sur une évaluation de la contribution du transport longue distance (par exemple de poussières naturelles désertiques) à la concentration en particules mesurée localement. Le second objectif est l'étude des puits de particules dans l'atmosphère, et en particulier le puit principal qui est le dépôt humide.

La caractérisation du lessivage des composés particuliers par les pluies est importante pour déterminer leur temps de vie, et dans le cas des radionucléides, elle représente une information importante dans le cadre de la gestion des situations lors d'accidents nucléaires. La modélisation des processus de dépôt pour des applications courantes ne distingue

généralement pas le lessivage (sous nuage) du lavage (à l'intérieur du nuage). De même, la très grande majorité des études expérimentales sur la détermination du coefficient de lessivage intègrent une composante indéterminée provenant du lavage (Jones, 1986). En situation accidentelle, pour laquelle la priorité est donnée à la simplicité et à la rapidité des calculs, les modèles ne tiennent également pas compte de l'impact de la variation de l'intensité de la pluie sur les dépôts. La fonction de transfert des radionucléides de la phase aérosol vers la phase liquide est peu connue. Actuellement, les prévisions sont réalisées avec un coefficient de lessivage unique ($\Lambda=10^{-4}\text{s}^{-1}$). Une approche à la fois spatiale (prélèvements à deux altitudes différentes) et temporelle (mesures à résolution événementielle réalisées au cours d'une année complète) de la variabilité du lessivage des radionucléides sous forme particulaire dans l'atmosphère a été mise en place.

De façon à répondre aux différents objectifs de la thèse, trois sites d'études, à des altitudes différentes, ont été instrumentés de façon à caractériser la phase aérosol et la phase liquide (nuage et précipitation). La figure 2 représente les principaux réservoirs atmosphériques échantillonnés.

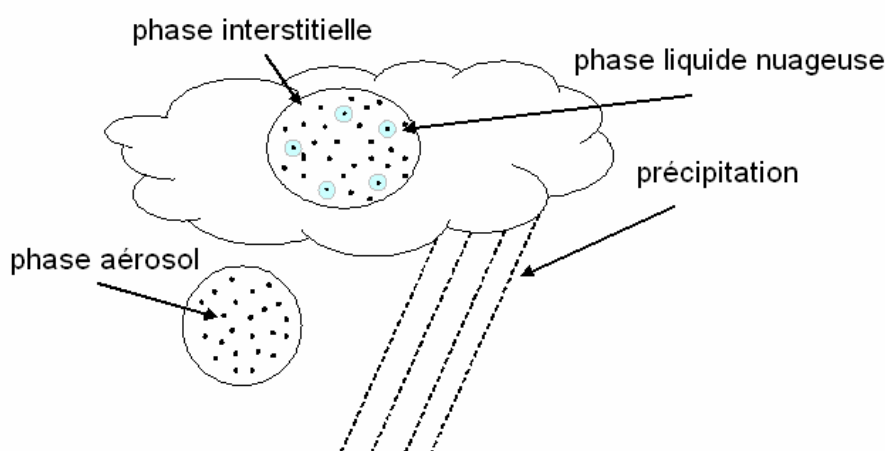


Figure 2. Représentation schématique des différents réservoirs atmosphériques.

Nous avons effectué le suivi des variations des composés ioniques, carbonés et des radionucléides de la phase aérosol au puy de Dôme (site d'altitude) et à Opme (site de couche limite), afin d'étudier l'influence de l'altitude sur la composition chimique des particules. Le suivi de la composition chimique des précipitations a été réalisé aux Cézeaux, site de couche limite.

Introduction générale

Un état des connaissances sur la composition des particules, des gouttelettes de nuages et des gouttes de pluie sera présenté dans le premier chapitre. Dans le deuxième chapitre, nous décrirons l'ensemble des sites, des méthodes de prélèvement et d'analyse, et nous tenterons d'évaluer les artefacts de mesure subis lors de l'échantillonnage, la manipulation et l'analyse des échantillons afin de fournir une incertitude sur nos mesures. Le troisième chapitre sera consacré à l'analyse des données acquises dans la phase aérosol. Les différentes composantes (ionique, carbonée et radioactive) de nos échantillons ont d'abord été discutées séparément puis assemblées afin d'obtenir une caractérisation chimique globale de l'aérosol. Le quatrième chapitre présentera la composition chimique de l'eau de nuage ainsi qu'une comparaison avec la phase aérosol. La composition chimique de l'eau de pluie est traitée dans le dernier chapitre. Dans ce dernier chapitre, nous terminerons par une comparaison de la composition chimique et des niveaux d'activité entre les gouttelettes de nuage et les gouttes de pluie ainsi qu'une comparaison entre la composition de l'eau de pluie et celle de l'aérosol. Dans les chapitres III et V, nous tenterons de comprendre quels sont les paramètres déterminant les compositions chimiques de l'aérosol (saison, type de masse d'air..) et de la pluie (composition de l'aérosol, type de pluie..). Une étude de cas pollué par le biais de la modélisation afin de comprendre l'impact du transport longue distance sur les mesures locales a été réalisée et est présentée en annexe.

Etat des connaissances

Chapitre I. Etat des connaissances

I.1 Introduction

Les aérosols sont des particules solides ou liquides en suspension dans l'atmosphère (IPCC, 2001) dont la taille varie de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Ces particules ont généralement une masse très faible et donc une vitesse de chute négligeable devant leur vitesse de déplacement. Par conséquent, elles peuvent rester longtemps en suspension dans l'air et parcourir ainsi de grandes distances. Les concentrations particulaires sont les plus importantes dans les zones urbaines et dans certaines régions notamment lors d'épisodes de poussières désertiques. D'une façon plus générale, les particules d'aérosol se trouvent essentiellement dans la troposphère.

I.2 Composition de l'aérosol atmosphérique

I.2.1 Particules inorganiques et organiques

Les composés les plus couramment étudiés sont les composés inorganiques solubles et les composés organiques, je commencerai donc par présenter une description de ces particules. La description des particules d'aérosol peut se faire suivant différents aspects. Nous nous intéresserons principalement à leur taille, leur masse et leur composition chimique.

Masse, nombre et taille

Les particules sont produites par différents processus, lesquels influencent leur taille. Il se distingue 3 modes sur la figure I-1 pour la distribution en taille des aérosols (Whitby, 1978). Le premier est le mode de *nucléation* ou d'Aitken. Les particules qui le composent sont formées par conversion des gaz en particules soit à température ambiante soit pendant le refroidissement des gaz produits lors des combustions. Le second mode est celui d'*accumulation*. Les particules sont formées par la coagulation ou la condensation des particules du mode de nucléation. Enfin, le dernier mode est le mode *grossier*. Ces particules sont produites mécaniquement et ont généralement une durée de vie plus faible, notamment en raison de leur masse plus importante.

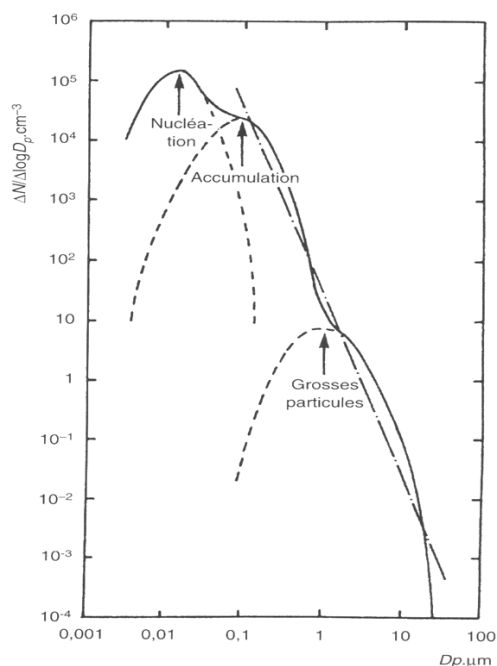


Figure I-1. Distribution en taille du nombre de particules selon Whitby (1978).

La figure I-2 présente la distribution en taille d'un aérosol suivant ses différents paramètres microphysiques : son nombre, sa surface et son volume. Il apparaît que suivant le paramètre considéré, l'importance des modes diffère. Ainsi, le mode de nucléation prédomine lorsque le nombre de particules est étudié tandis que le mode d'accumulation est mis en exergue par la surface disponible. Dans le cas du volume (ou de la masse), Seinfeld and Pandis (1998) considèrent une équivalence du mode d'accumulation et du mode grossier.

Leur distribution en taille peut être représentée par la superposition de lois log-normales décrivant classiquement le mode de nucléation ($D_p < 0.1 \mu\text{m}$), le mode d'accumulation ($0.1 \mu\text{m} < D_p < 1.0 \mu\text{m}$) et le mode grossier ($D_p > 1.0 \mu\text{m}$) (Whitby et al., 1978).

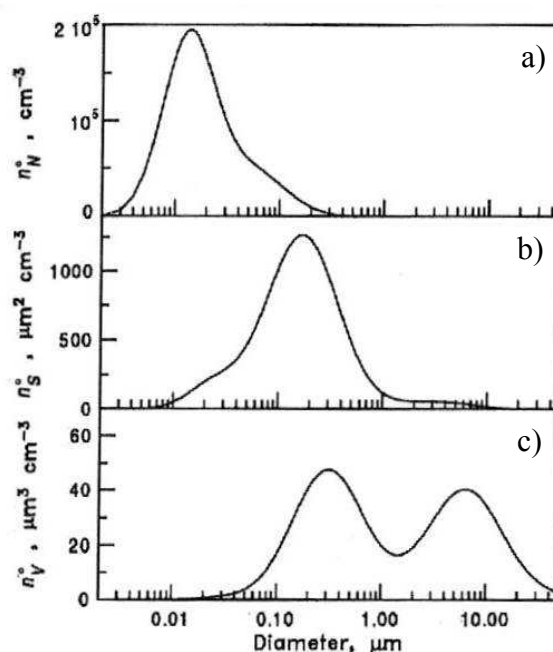


Figure I-2. Distribution en taille d'un aérosol urbain suivant son nombre (a), sa masse (b) et son volume (c). (Seinfeld and Pandis, 1998).

Le tableau I-1 présente des valeurs typiques de la masse, du nombre et de la taille de l'aérosol suivant les lieux d'échantillonnages. Les PM_1 et PM_{10} (« Particulate Matter ») représentent la masse des particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 1 et 10 μm respectivement.

| Type d'aérosol | Nombre ($\#.cm^{-3}$) | PM_1 ($\mu g.m^{-3}$) | PM_{10} ($\mu g.m^{-3}$) |
|--------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Urbain | $10^5 - 4.10^6$ | 30 – 150 | 100 – 300 |
| Marin | 100 - 400 | 1 – 4 | 10 |
| Rural | 2000 – 10 000 | 2.5 – 8 | 10 – 40 |
| Fond (continental) | 50 – 10 000 | 0.5 – 2.5 | 2 - 10 |

Tableau I-1. Nombre et concentration massique de l'aérosol en troposphère (Seinfeld and Pandis, 1998).

Composition chimique

Les particules atmosphériques contiennent du sulfate, du nitrate, de l'ammonium, de la matière organique, des espèces crustales, des sels marins, des ions hydrogène et de l'eau. Parmi ces espèces, le sulfate, l'ammonium, le carbone élémentaire et organique et certains métaux de transition se trouvent majoritairement sur les particules fines. Les espèces crustales, incluant silicium, calcium, magnésium, aluminium et fer, et les particules organiques biogéniques (pollen, spores, débris de plantes...) sont généralement associées aux grosses particules. Le nitrate est un composé qui peut se trouver sur les deux modes (accumulation et grossier). Le nitrate « fin » est le résultat de la réaction HNO_3/NH_3 qui forme du nitrate d'ammonium tandis que le nitrate « grossier » est le produit de la réaction de l'acide nitrique avec les grosses particules (Seinfeld and Pandis, 1998). Une distribution typique de l'aérosol urbain est présentée dans la figure I-3.

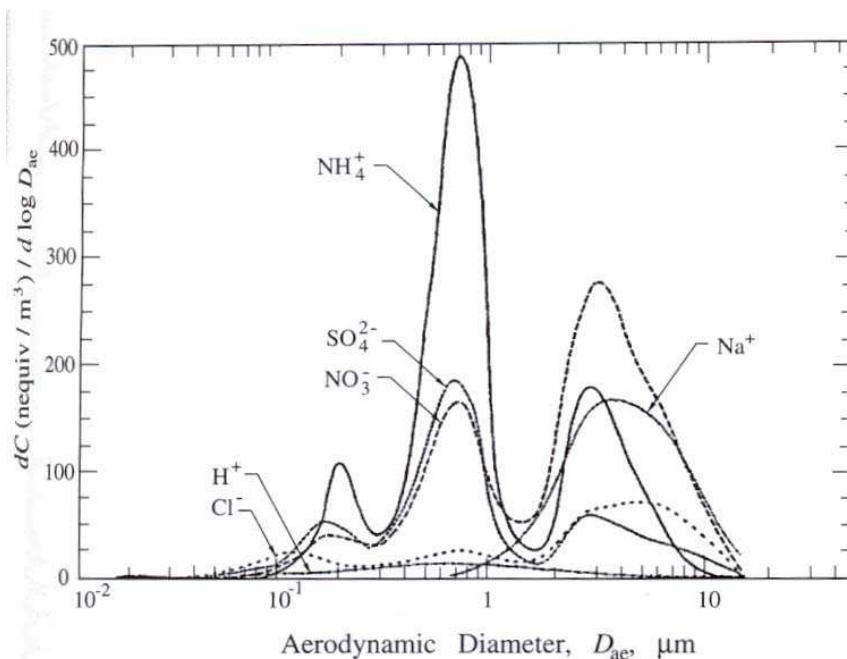


Figure I-3. Distribution en taille des particules de sulfate, nitrate, ammonium, chlore, sodium et hydrogène à Claremont, Californie, Etats Unis (Wall et al., 1988).

Plus de 40 éléments sont mesurés régulièrement dans la matière particulaire atmosphérique. Ces éléments sont issus de dizaines de sources différentes : combustion de charbon ou d'huile, feux de bois, four à métaux, chaudière, fonderie, poussière, déchets d'incinérateur, usure... mais également de sources naturelles comme les embruns marins, les pollens... Suivant les sources, les différents éléments peuvent se trouver soit sur le mode fin soit sur le mode grossier. Le tableau I-2 résume quelques caractéristiques des aérosols suivant leur taille.

| | Particules fines | Particules grossières |
|------------------------|---|--|
| Processus de formation | Réactions chimiques Nucléation Condensation Coagulation Formation de brouillard/nuage | Processus mécanique |
| Composition | Sulfate Nitrate Ammonium Ion hydrogène Carbone élémentaire Composés organiques Eau Métaux (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, ...) | Poussières remises en suspension Cendres de charbon et huile Oxyde d'éléments crustaux (Si, Al, Ti, Fe) CaCO ₃ , NaCl Pollen, champignon, spore Déchets de plantes et animaux Débris de pneus |
| Sources | Combustion (charbon, huile, essence, diesel, bois) Conversion Gaz-particules (NO _x , SO ₃ et VOC) | Resuspension de sol et poussières industrielles Mise en suspension de sol (agriculture, route non pavée...) Sources biologiques Construction/démolition Embrun marin |
| Temps de vie | Jours - semaines | Minutes – jours |
| Distance parcourue | Centaine – millier de kilomètres | Moins de dizaine de kilomètre |

Tableau I-2. Comparaison des particules fines et grossières, adapté de [Wilson and Shuh \(1997\)](#) et [U.S. EPA \(1996\)](#).

Une étude de l'aérosol en Europe dans différents environnements a été récemment réalisée ([Putaud et al., 2004](#)). Il a été constaté que la masse des PM₁₀ et des PM_{2.5} augmentait lorsqu'on passait d'un site naturel à un site urbain puis à un site « kerbside » (grande proximité des sources). La concentration du mode grossier se trouve plus importante pour les sites très urbanisés, ce qui implique que, dans ces zones, même les grosses particules peuvent avoir des sources anthropiques (type érosion des sols par le trafic routier). Les concentrations de nitrate les plus importantes se trouvent sur des sites péri-urbains et urbains. Contrairement au nitrate, le sulfate non-marin (nss SO₄²⁻) présente peu de variations spatiales, du fait que la plupart du sulfate est produit par les processus nuageux à grande échelle et non issu des sources locales de SO₂. L'ammonium, quant à lui, possède les mêmes variations que NO₃⁻ + nss SO₄²⁻. Les sels de mer sont observés dans toutes les fractions d'aérosols, les plus grandes concentrations correspondant à des sites proches de la mer (moins de 50 km). A l'exception

des épisodes de poussières désertiques, les poussières minérales sont peu présentes dans les sites naturels, ruraux et urbains mais plus importantes dans les sites « kerbside ». Concernant la fraction massique des différents composés, il apparaît que le mode grossier est constitué principalement de sels marins et poussières minérales tandis que le mode fin est constitué d'ammonium, sulfate non marin, matière organique et BC (« Black Carbon »). Le nitrate contribue principalement au mode fin mais peut aussi faire partie du mode grossier lorsqu'il y a des particules supermicroniques déjà présentes.

Influence de l'altitude

La variation verticale climatologique moyenne de la concentration massique de l'aérosol se caractérise par une décroissance exponentielle avec l'altitude jusqu'à l'altitude H_p et un profil constant au-delà de cette altitude (Gras, 1991). Cette concentration peut s'exprimer de la façon suivante :

$$M(z) = M(0) \exp\left(-\frac{z}{H_p}\right)$$

Par exemple, Jaenicke (1993) a proposé les valeurs suivantes pour H_p : 900 m a.s.l. pour les aérosols marins, 730 m a.s.l. pour un aérosol continental de fond, 2000 m a.s.l. pour les aérosols désertiques et 30 000 m a.s.l. pour les aérosols polaires.

A ce jour, il existe encore peu d'études de la composition chimique des particules en altitude (Kasper and Puxbaum, 1998 ; Cozic et al., 2007 ; Pio et al., 2007) contrairement aux études de l'aérosol en couche limite.

I.2.2 Radionucléides

Les radionucléides, émetteurs γ , naturels les plus étudiés sont le béryllium-7 (^7Be) et le plomb-210 (^{210}Pb), car ce sont les plus abondants (niveaux d'activité compris entre 100 à 4000 $\mu\text{Bq.m}^{-3}$ en moyenne). Dans le cas des radionucléides artificiels, le plus étudié est le césium-137 (^{137}Cs). Ce radionucléide présent sous forme particulaire est difficile à estimer en raison des faibles niveaux d'activités dans l'atmosphère, en moyenne de l'ordre du $\mu\text{Bq.m}^{-3}$. Les radionucléides présents à l'état de traces sont utilisés dans l'étude des processus atmosphériques ou impliquant des échanges sol-atmosphère. Le ^{137}Cs possède un temps de

demie vie suffisamment long (30.2 années) pour être encore mesurable de nos jours suite aux dernières émissions (Tchernobyl en 1986). En effet, le césium-134 et l'iode-131, pour ne citer qu'eux, possèdent des temps de demi vie trop courts (2 ans et 8 jours respectivement) pour être mesurés actuellement. Les autres radionucléides sous forme particulaire rejetés dans le passé ont disparu du fait également de leur période inférieure à 3 ans. Les isotopes du plutonium et du strontium sont en concentrations trop faibles pour être mesurés en routine. De plus, au-delà du rôle actuel du ^{137}Cs comme traceur des échanges sol-air et aérosol-goutte, il est l'un des produits de fission qui seraient relâchés dans l'environnement en cas d'accident nucléaire et à ce titre, il fait l'objet d'études afin de mieux appréhender son comportement dans l'environnement. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons donc au ^7Be , au ^{210}Pb et au ^{137}Cs , lesquels vont être décrits ci-dessous.

Le ^7Be

Le ^7Be possède un temps de $\frac{1}{2}$ vie relativement court ($t_{1/2} = 53.3$ jours) et est principalement d'origine cosmique (Lal and Peters, 1962). La production de ^7Be par la spallation¹ de petits atomes (O, N, C...) se fait essentiellement dans la stratosphère et la haute troposphère. La réaction des rayons cosmiques avec l'air produit du BeO ou Be(OH)₂ lesquels se diffusent à travers l'atmosphère jusqu'à s'attacher à la surface d'un aérosol atmosphérique. La production varie considérablement avec l'altitude, environ 2/3 du ^7Be est produit dans la stratosphère, là où l'intensité du rayonnement cosmique est la plus grande, le tiers restant étant produit dans la troposphère (Zanis et al., 2003) ; les temps de résidence sont de 1 an dans la stratosphère et 6 semaines dans la troposphère (Al-Azmi, 2001). Son transport se fait par l'intermédiaire d'aérosols « porteurs » avec un diamètre moyen typiquement de 500 à 700 nm (Reineking et al., 1990 ; Lange, 1994). Son flux à la surface terrestre a une dépendance latitudinale en raison de son mode de production (Dueñas et al., 2005) mais il est indépendant du caractère marin ou continental d'une masse d'air (Baskaran et al., 1993). En conséquence, sa distribution dans l'atmosphère est influencée d'une part, par les processus atmosphériques (coagulation, formation de gouttelettes, évaporation, condensation, lessivage, sédimentation...) et d'autre part, par la contribution des aérosols troposphériques. Les

¹ réaction nucléaire dans laquelle un noyau atomique est frappé par une particule incidente (neutron, proton,...) de grande énergie (à partir de 50 MeV et jusqu'à quelques GeV), et produit sous l'impact des jets de particules plus légères (neutrons, protons, ou noyau léger de deutérium ou d'hélium, voire lithium). Le noyau après la réaction est généralement de masse atomique plus faible que le noyau d'origine.

concentrations varient donc significativement avec l'altitude mais également avec la latitude, en partie à cause des processus de mélange et du temps de demie vie (Kathren, 1984). Du fait de son origine purement naturelle, le ^7Be est utilisé comme traceur dans l'étude des processus environnementaux (transport des particules, temps de résidence, vitesse de dépôt, intrusion des masses d'air stratosphériques au niveau des basses couches...) (Martell and Moore, 1974 ; Young and Silker, 1980 ; Papastefanou and Ioannidou, 1995).

Le ^{210}Pb

Le ^{210}Pb a une durée de vie relativement longue ($t_{1/2} = 22,3$ ans). La plupart du ^{210}Pb est issu de la chaîne radioactive du ^{222}Rn émis par les sols, les sources artificielles (feux de charbon, engrais phosphatés, voitures) étant négligeables (Jaworowski et al., 1980 ; Hötzel and Winkler, 1987). Il est transporté par le biais des aérosols et a donc une distribution (en taille et dans l'espace) dépendante des différents processus atmosphériques. Le ^{210}Pb est principalement attaché à des particules submicroniques (Feichter et al., 1991 ; Marley et al., 2000). Sa concentration au-dessus des continents diminue lorsque l'altitude augmente (Moore et al., 1973 ; Braziewicz et al., 2004). Comme le ^7Be , il peut être utilisé comme traceur dans l'étude des processus environnementaux et dans la comparaison avec les modèles (Robbins, 1978). Quelques divergence sur les temps de résidence ont été rapportées, allant de quelques jours à un mois suivant la méthode utilisée. Une étude détaillée de Tokieda et al. (1996) confirme des temps de résidence relativement courts pour les aérosols porteurs de ^{210}Pb (4.8 ± 0.3 jours).

Le ^{137}Cs

Le ^{137}Cs est un produit de fission d'un grand intérêt notamment à cause de son temps de demi vie relativement long (30.2 ans) et de sa grande biodisponibilité. C'est un composé soluble dans l'eau et son comportement chimique est similaire à celui du potassium. Ainsi, il peut rapidement intégrer les cycles biologiques et s'accumuler dans les écosystèmes terrestres. Il est également connu pour réagir avec les particules et est souvent lié aux argiles et limons fins ainsi qu'à la matière organique de la couche de surface des sols (Livens et al., 1991 ; Arnalds et al., 1989). Les retombées atmosphériques produites par les tests d'armes nucléaires et par l'accident de Tchernobyl sont les principales sources de ^{137}Cs dans l'environnement, lequel est actuellement stocké principalement dans les sols et la végétation pour la partie terrestre. Il présente généralement des niveaux d'activité de l'ordre du $\mu\text{Bq.m}^{-3}$,

avec un ou deux maxima annuels suivant le site d'étude. Le maximum en hiver est généralement attribué aux inversions de températures (Bunzl et al., 1995), tandis que d'autres auteurs concluent que sa principale source est la mise en suspension des particules terrigènes émises à partir d'un sol contaminé par d'anciens dépôts et que la contribution stratosphérique est beaucoup moins importante (Fresnel et al., 1996).

L'intérêt de l'étude de ces trois radionucléides réside également dans le fait qu'ils possèdent des sources bien distinctes les unes des autres : ils permettent d'étudier le transport d'une masse d'air par l'intermédiaire des différents rapports d'activité entre les radionucléides.

I.3 Composition de l'eau de nuage

Le contenu en eau liquide du nuage, noté LWC, varie de 0.05 à 3 g.m⁻³ avec la plupart des valeurs observées comprises entre 0.1 et 0.3 g.m⁻³. Les diamètres de gouttes de nuages varient de quelques micromètres à 50 µm et sont généralement compris entre 10 et 20 µm.

I.3.1 Composés ioniques

Différentes études ont été réalisées de façon à étudier les concentrations des composés inorganiques dans la phase liquide du nuage. Les auteurs ont utilisé soit des collecteurs passifs (Bridges et al., 2002 ; Watanabe et al., 2006) soit des impacteurs à un étage (Vong et al., 1997 ; Baltensperger et al., 1998 ; Poulida et al., 1998 ; Cini et al., 2002 ; Sellegri et al., 2003c). Des études basées sur au moins une année de mesure (Bridges et al., 2002 ; Cini et al., 2002) n'ont pas mis en évidence de variations saisonnières. Les composés les plus importants sont le nitrate, le sulfate et l'ammonium (Bridges et al., 2002 ; Sellegri et al., 2003c ; Watanabe et al., 2006). Il a été constaté des concentrations 3 à 4 fois plus importantes dans la phase liquide du nuage par rapport aux pluies (Bridges et al., 2002). Le tableau I-3 résume les différentes concentrations qui ont été mesurées au cours des différentes campagnes.

| Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Unité | Nb d'éch. | sites | auteurs |
|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|----------------------|-----------|--|----------------------------|
| 478 | 28 | 84 | 316 | 15 | 9 | | | µeq.L ⁻¹ | 102 | Washington State, Etats-Unis, 460 m a.s.l. | Vong et al., 1997 |
| 5.5 | 10.3 | 27.5 | 6.1 | 16.7 | 2.7 | 2.3 | 14.9 | µeq.L ⁻¹ | 72 | Jungfrauoch, Suisse, 3450 m a.s.l. | Baltensperger et al., 1998 |
| 274 | 490 | 1213 | 237 | 805 | | 118 | | µg.L ⁻¹ | 54 | Jungfrauoch, Suisse, 3450 m a.s.l. | Poulida et al., 1998 |
| 155 | 726 | 625 | 64.4 | 203 | 19.4 | 20.2 | 67.9 | µmol.L ⁻¹ | 27 | Rép. Tchèque, 740 m a.s.l. | Bridges et al., 2002 |
| 342 | 301 | 623 | 337 | 364 | 31 | 74 | 108 | µeq.L ⁻¹ | 20 | Tuscan Appennines, Italie, 950 m a.s.l. | Cini et al., 2002 |
| 2108 | 6416 | 4083 | 659 | 2652 | 176 | 140 | 292 | µg.L ⁻¹ | 78 | Puy de Dôme, France, 1465 m a.s.l. | Marinoni et al., 2004 |
| 0.5-68.7* | 1.3-126.2* | 1.9-111.6* | 0.5-71.7* | 3.9-231.4* | 0.8-30.9* | 0.1-15.3* | 1.1-105.3* | µeq.L ⁻¹ | 34 | Mt. Fuji, Japon, 3776 m a.s.l. | Watanabe et al., 2006 |

Tableau I-3. Bilan des moyennes des concentrations des principales espèces inorganiques mesurées dans les gouttelettes de nuage au cours de différentes études.

* concentrations minimum et maximum observées

I.3.2 Radionucléides

En ce qui concerne les niveaux d'activité des radionucléides dans l'eau de nuage, les mesures dans la littérature sont peu nombreuses. [Su and Huh \(2006\)](#) ont prélevé de l'eau de nuage au Leng-Shui Keng (730 m a.s.l.), dans le Yang-Ming Shan National Park, Taiwan. Ils ont utilisé un impacteur à brouillard à un étage (Caltech). Ils ont remarqué des pics d'activités de ^7Be et de ^{210}Pb correspondant à des intrusions de fronts froids. Les niveaux d'activité qu'ils ont mesurés peuvent atteindre 84 Bq.L^{-1} pour le ^7Be et 4 Bq.L^{-1} pour le ^{210}Pb . Dans la plupart des échantillons, les niveaux d'activités sont plus importants dans l'eau de nuage que dans l'eau de pluie.

I.3.3 Taux d'incorporation

Le coefficient de lessivage massique décrit l'incorporation des composés de la phase aérosol dans la phase liquide du nuage. Il est défini suivant la formule suivante ([Junge, 1963](#); [Hobbs, 1993](#)) :

$$F = \frac{a_{\text{aérosol}}^{\text{nuage}}}{a_{\text{aérosol}}^{\text{total}}}$$

Avec $a_{\text{aérosol}}^{\text{nuage}}$ et $a_{\text{aérosol}}^{\text{total}}$ qui sont les concentrations massiques des composés concernés dans les gouttelettes de nuage et la phase totale aérosol (phase interstitielle + CCN) respectivement.

Il est possible d'estimer le lavage dans le nuage par l'intermédiaire du taux d'incorporation. Plusieurs études sur le « rainout » ont été réalisées dont les résultats sont résumés dans le tableau I-4. Ce tableau représente les taux d'incorporation qui, en général, sont calculés comme le rapport entre les concentrations mesurées dans les gouttelettes de nuages et les concentrations totales. Ces valeurs intègrent donc pour la plupart la contribution de la phase gaz, s'il y en a une, aux concentrations en phase liquide.

| SO ₄ ²⁻ | BC | Lieu | Références |
|-------------------------------|-----------|--------------------|-----------------------------|
| 0.53±0.24 | | Sonnblick | Kasper-Giebl, 1999 |
| 0.8 | | Sonnblick | Kasper-Giebl, 2000 |
| 0.91±0.08 | 0.74±0.79 | Sonnblick | Hitzenberger, 2000 |
| 0.6 | 0.05 | Vallée du Po | Facchini, 1999 |
| 0.18 | 0.06 | Vallée du Po | Hallberg, 1992 |
| 0.53±0.13 | 0.15 | Kleiner Feldberg | Hallberg, 1994 |
| 0.8 | 0.8 | Spitsbergen | Heintzenberg and Leck, 1994 |
| 0.41-0.86 | 0.22-0.65 | Great Dun Fell | Gieray, 1997 |
| | 0.54 | M ^t Rax | Hitzenberger, 2001 |
| 0.86 | 0.62 | Puy de Dôme | Selleagri et al., 2003b* |

Tableau I-4. Taux d'incorporation dans le nuage trouvés dans la littérature.

* *Concentration résiduelle / concentration résiduelle + concentration interstitielle*

I.4 Composition de l'eau de pluie

Durant la précipitation, plusieurs phénomènes interviennent (Davenport et al., 1978) : l'impaction inertielle, l'interception, la diffusion brownienne, la thermophorèse, la diffusiophorèse. Le processus de lessivage des composés peut se décomposer en deux étapes : le rainout et le washout (Engelmann, 1968). Le rainout correspond au lavage en nuage tandis que le washout représente le lessivage sous nuage (figure I-4).

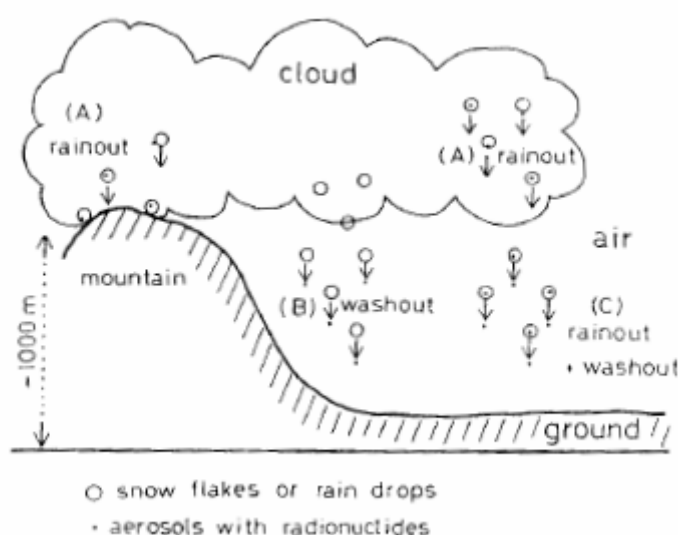


Figure I-4. Schéma résumant les différents processus de lessivage (Ishikawa et al., 1995). (a) lessivage par du rainout uniquement, (b) lessivage par du washout uniquement et (c) lessivage par les deux mécanismes.

I.4.1 Composés ioniques

La plupart des sels contenus dans les particules atmosphériques se dissocient en ions dans l'eau (Pruppacher and Klett, 1997). Des ions peuvent également se former si certains gaz

réactifs tels que CO_2 , SO_2 , HNO_3 , NH_3 et HCl sont dissous dans l'eau. Le tableau I-5 présente les concentrations de différents ions dans la pluie.

| Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | Na^+ | NH_4^+ | Mg^{2+} | Lieu | Auteurs |
|---------------|-----------------|--------------------|---------------|-----------------|------------------|--------------------------|------------------------------|
| 94 | 24 | 100 | 68 | 22 | 31 | Athènes, Grèce | Dikaiakos et al., 1990 |
| 27 | 45 | 13 | 21 | 44 | - | Sao Paulo, Brésil | Forti et al., 1990 |
| 37 | 28 | 25 | 32 | 18 | - | Long Island, Etats-Unis | Lee et al., 1986 |
| 59 | 81 | 337 | 77 | 224 | - | Pékin, Chine | Zhao et al., 1988 |
| 29 | 75 | 60 | 25 | 33 | 7 | Pasadena, Californie | Liljestrand and Morgan, 1980 |
| 17-1220 | 9-227 | 37-700 | 30-1026 | 33-125 | 9-288 | Dhahran, Arabie Saoudite | Ahmed et al., 1990 |
| 4.6 | 4.2 | 2.0 | 2.4 | 3.0 | 0.9 | Amazone, Brésil | Williams et al., 1997 |
| 10-85 | 2-67 | 210-797 | 2-64 | 16-806 | 3-33 | Chine | Tanner et al., 1997 |
| 128.9 | 46.9 | 248.8 | 137.2 | 48.6 | 78.7 | Amman, Jordanie | Jaradat et al., 1999 |
| 176 | 35.5 | - | 152.1 | 45.5 | 34.4 | Manchester, Angleterre | Lee and Longhurst, 1992 |
| 70 | 24 | 167 | 62 | 60 | 19 | Thessaloniki, Grèce | Samara and Tsitouridou, 2000 |

Tableau I-5. Concentrations des différents ions mesurés dans la pluie. Les concentrations sont données en $\mu\text{eq.L}^{-1}$.

Les concentrations sont généralement exprimées en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ou en $\mu\text{eq.L}^{-1}$, lesquelles représentent $z \times$ concentration en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ (z étant la valence de l'ion dans l'eau).

I.4.2 Radionucléides

Le tableau I-6 présente quelques valeurs des niveaux d'activité mesurés dans l'eau de pluie.

| ^{137}Cs | ^7Be | ^{210}Pb | Période de collecte | Lieu | Auteurs |
|-------------------|----------------|-------------------|---------------------|---------------|---------------------------|
| 1.73 ± 1.27 | 1437 ± 826 | | Mensuelle | Danemark (1m) | Fogh et al., 1999 |
| 1.18 ± 1.07 | 1472 ± 858 | | Mensuelle | Danemark (3m) | Fogh et al., 1999 |
| 0.03-10 | 520-7000 | | Mensuelle | Monaco | Lee et al., 2002 |
| >220 | | | Décade | Brésil | Pires do rio et al., 1994 |
| | 930-10450 | 60-3300 | Evènement | Genève (3m) | Caillet et al., 2001 |
| | 750-4100 | | Evènement | Onagawa (6m) | Ishikawa et al., 1995 |
| | | 80-87 | | UK | Peirson et al., 1966 |
| | | 61 | | Ecosse | Brandford et al., 1998 |

Tableau I-6. Niveaux d'activité mesurés dans l'eau de pluie. Les niveaux sont donnés en mBq.L⁻¹.

L'analyse du tableau I-6 montre une grande disparité dans les niveaux d'activité entre les différents radionucléides. Les niveaux d'activité du ^{137}Cs sont de l'ordre du mBq.L⁻¹. Ces faibles niveaux montrent bien la nécessité d'avoir de grande surface de collecte (laquelle permet de recueillir une plus grande quantité de matière) pour pouvoir le quantifier. Pour le ^{210}Pb , les niveaux sont de quelques centaines de mBq.L⁻¹ tandis qu'ils sont de quelques milliers de mBq.L⁻¹ pour le ^7Be .

I.4.3 Rapport de lessivage

Le lessivage des particules peut être décrit par différentes grandeurs comme le *coefficient de lessivage* ou le *rapport de lessivage*. Nous avons choisi de nous intéresser au rapport de lessivage car celui-ci tient compte de la chimie des particules présentes dans l'air alors que le coefficient de lessivage est une fonction du taux de précipitation et indirectement, de la taille des particules.

Le rapport de lessivage est calculé de la même façon pour les composés radioactifs et inorganiques :

$$W_r = \frac{\rho \cdot C_{\text{pluie}}(X)}{C_{\text{aérosol}}(X)} \quad \text{McNeary and Baskaran, 2003; Jaffrezo and Colin, 1988}$$

Où $C_{\text{pluie}}(X)$ s'exprime en $\mu\text{Bq.kg}^{-1}$ (ou $\mu\text{g.kg}^{-1}$)
 $C_{\text{aérosol}}(X)$ s'exprime en $\mu\text{Bq.m}^{-3}$ (ou $\mu\text{g.m}^{-3}$)
 ρ (masse volumique de l'air) = 1.2 kg.m^{-3} à 20°C

Le rapport de lessivage dépend principalement du type de pluie et de l'enrichissement de l'atmosphère entre deux événements pluvieux. Les rapports présentés dans ce travail décrivent implicitement et sans distinction le lavage dans le nuage (rainout) et le lessivage sous le nuage (washout) sous la forme du rapport de lessivage global. Il a été constaté que le washout l'emportait sur le rainout au début d'un événement précipitant (neigeux) tandis que le rainout était plus important du milieu à la fin de l'événement (Makhon'ko, 1967 ; Magono et al., 1974 ; Murakami et al., 1981, 1983 ; Ishikawa et al., 1995).

Composés inorganiques

Dans le cas des espèces ioniques, Hicks (2005) a calculé des rapports de lessivage compris entre $0,08 \cdot 10^6$ et $2,54 \cdot 10^6$ (NO_3 : $0,25 \cdot 10^6$ - $1,42 \cdot 10^6$; NH_4 : $0,08 \cdot 10^6$ - $2,54 \cdot 10^6$; SO_4 : $0,18 \cdot 10^6$ - $2,26 \cdot 10^6$), qui varient en fonction des saisons et des stations de mesures, situées aux Etats Unis.

Radionucléides

Différentes études ont déjà été réalisées afin de quantifier le lessivage des radionucléides. Il a été constaté une diminution du W_r lorsque le cumul des précipitations augmente (Engelmann, 1971). Une autre étude a également montré qu'il y avait une relation inverse entre les niveaux d'activité mesurés dans la pluie et la quantité d'eau précipitée (Bradley, 1970). Harvey and Matthews (1989) ont mesuré les dépôts de ^7Be dans la pluie et rapportent une relation entre le volume des précipitations et le rapport de lessivage.

Le tableau I-7 présente une synthèse des différents rapports de lessivage (grandeur sans unité) calculés pour les radionucléides naturels (^7Be et ^{210}Pb) et artificiel (^{137}Cs) :

| ^7Be | ^{210}Pb | ^{137}Cs | Lieu | Références |
|---------------|-------------------|-------------------|------------------------|----------------------------------|
| 948 | 637 | | Michigan, Etats Unis | McNeary and Baskaran, 2003 |
| | 780 | | Wisconsin, Etats Unis | Talbot and Andren, 1983 |
| 370 | 215 | | Virginia, Etats Unis | Todd et al., 1989 |
| 144 | | | Grèce | Papastefanou and Ioannidou, 1991 |
| | 30 | | Western North Atlantic | Hussain et al., 1998 |
| 477 | 1908 | | Espagne | Dueñas et al., 2005 |
| | | 610 | Piémont, Italie | Facchinelli et al., 2002 |
| 370-1370 | | | Onagawa, Japon | Ishikawa et al., 1995 |
| | | 400 | | Cambray et al., 1987 |

Tableau I-7. Rapports de lessivage W_r obtenus dans la littérature pour le ^7Be , le ^{210}Pb et le ^{137}Cs .

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'aérosol pouvait être de taille et de composition chimique diverses et ce, en fonction de ses sources et processus de formation. Beaucoup d'études sur la composition chimique des particules ont été réalisées. Cependant, l'aérosol est souvent décrit de façon partielle, soit parce que seul un type de composé est étudié (organique, inorganique ou radionucléides), la composition globale n'est donc pas connue ; soit parce que la composition chimique globale de l'aérosol est connue mais seulement pour un aérosol total, il y a peu d'études sur la composition chimique de l'aérosol en fonction de sa taille ; soit d'un point de vue temporel, c'est-à-dire que l'aérosol est bien caractérisé chimiquement à l'échelle d'une campagne intensive mais pas de façon continue dans le temps. De ces descriptions partielles, il résulte quelques lacunes puisque l'aérosol est très variable dans le temps et dans l'espace. Il est donc nécessaire d'effectuer un suivi à long terme de la composition chimique de l'aérosol par gamme de taille. De plus, il existe peu d'études de la caractérisation chimique de l'aérosol en altitude, ce qui est encore plus marquant pour les niveaux d'activité du ^7Be , ^{210}Pb et du ^{137}Cs . Ces différentes remarques concernent également l'eau de pluie et sont d'autant plus vraies pour l'eau de nuage. De plus, si les composés organiques solubles sont mesurés dans la phase liquide, nous pouvons également constater les limitations techniques par rapport à l'analyse du BC dans la phase liquide, celui-ci ne pouvant être déterminé directement, il est nécessaire de travailler par différenciation entre un échantillonnage global et un échantillonnage de la phase interstitielle. Dans le cas des composés ioniques, les mesures ont été généralement réalisées avec un pas de temps évènementiel, ce qui n'est pas le cas des mesures des niveaux d'activité. Afin de mieux comprendre les processus qui entraînent les polluants particuliers vers les gouttes de pluie et les gouttelettes de nuage, il est nécessaire de réaliser une étude synchronisée des trois phases de la manière la plus exhaustive possible.

Instrumentation

Chapitre II. Instrumentation

II.1. Introduction

Ce travail porte sur l'étude des phases solide et liquide atmosphériques. Les prélèvements ont été réalisés sur trois sites de mesures ayant des altitudes différentes : le puy de Dôme, Opme et les Cézeaux. La composition de l'aérosol a été étudiée sur les trois sites tandis que la phase liquide du nuage a été étudiée seulement au puy de Dôme et la pluie, seulement aux Cézeaux. Les appareils de prélèvements ainsi que les supports d'échantillonnage diffèrent selon les analyses. Dans ce chapitre, nous allons détailler les sites d'études, les méthodes d'analyse et d'échantillonnage utilisées. Nous fournirons également une analyse critique des sources d'erreurs et nous quantifierons au mieux les artefacts d'échantillonnage et d'analyse.

II.2. Sites de mesures

Les mesures ont été réalisées sur trois sites situés : à l'ouest de Clermont-Ferrand pour le puy de Dôme, au sud de Clermont Ferrand pour le site d'Opme et au sud-est pour le site des Cézeaux [voir figure II-1].



Figure II-1. Emplacement des sites de mesures (Source : Google Earth).

Les sites se trouvent à des altitudes différentes. Le puy de Dôme (1465 m a.s.l.) est situé à l'interface entre la couche limite et la troposphère libre avec, en hiver, une majorité du temps passé en troposphère libre. Les deux derniers sites (Opme, 660 m a.s.l. et Cézéaux, 394 m a.s.l.) sont en couche limite. La comparaison des mesures, de nature identique, récoltées sur ces différents sites, permettra de fournir des informations sur le transport longue distance des polluants particuliers et l'homogénéité des masses d'air entre la couche limite et le sommet du puy de Dôme.

Le site du Puy de Dôme (45° 46' 20'' N, 2° 57' 57'' E) est un site de fond, éloigné des sources anthropiques (10 km à l'ouest de Clermont Ferrand), classé comme site « Natural Background » selon la classification décrite par [Putaud et al., 2004](#). Il présente la particularité d'être situé sur une barrière topographique Nord-Sud, qui est la première chaîne montagneuse rencontrée par les masses d'air océaniques provenant de l'ouest. Les vents d'Ouest étant prédominants, cela permet la formation fréquente de nuages au sommet du puy de Dôme (45% du temps en 2007). A son sommet, les différents paramètres mesurés qui seront utilisés dans ce travail sont présentés dans le tableau II-1.

| Phase | Instruments | Paramètres | Période |
|------------------|------------------------------------|---|---------------------------|
| aérosol | Collecteur très haut volume | ^{137}Cs , ^7Be et ^{210}Pb | Depuis octobre 2005 |
| | Filtres totaux | Composés ioniques et carbonés | Depuis avril 2003 |
| | CPC | Nombre | Depuis octobre 2001 |
| | TEOM/FDMS | Masse | Depuis mai 2007 |
| | Impacteur en cascade | Composition ionique en fonction de la taille | D'avril 2006 à avril 2007 |
| liquide du nuage | Impacteur à brouillard haut volume | Composés ioniques, ^{137}Cs , ^7Be et ^{210}Pb | Depuis Mars 2007 |
| météorologie | Divers | T, P, RH, vent... | Depuis juin 1995 |

Tableau II-1. Liste des paramètres mesurés au puy de Dôme.

Les températures varient entre -20 et 10 °C durant l'hiver et entre 5 et 20 °C en été. Si l'on néglige en première approximation les phénomènes de convection forcée, le puy de Dôme se trouve en troposphère libre en automne/hiver et en couche limite printemps/été entre 10h UTC et 17h UTC comme le montre la figure II-2 (hauteur de couche limite d'après les données ECMWF).

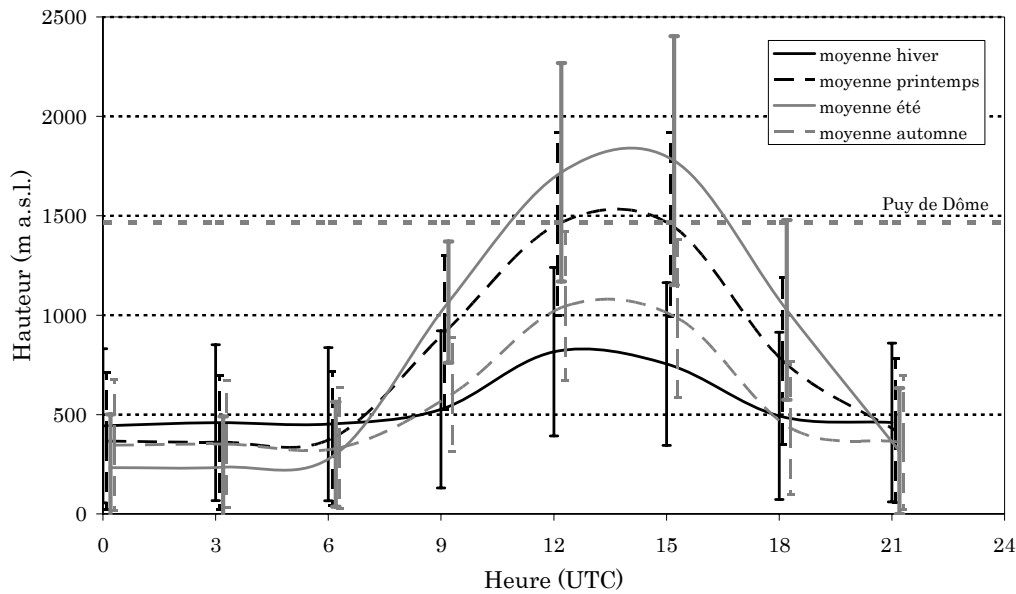


Figure II-2. Hauteur de la couche limite (de 2003 à 2006) au puy de Dôme (Venzac et al., 2008).

Le site d'Opme (45° 43' 00'' N, 3° 5' 30'' E) est un site rural, d'après les critères définis dans Putaud et al. (2004), mais peut être influencé par les activités anthropiques (7 km au sud de Clermont Ferrand). Compte tenu de son altitude peu élevée, le site d'Opme se trouve dans la couche limite. Les paramètres mesurés à Opme dans le cadre de ce travail sont résumés dans le tableau II-2.

| Phase | Instruments | Paramètres | Période |
|----------------|--|--|---------------------|
| Aérosol | Collecteur haut volume | ^{137}Cs , ^7Be et ^{210}Pb | Depuis octobre 2004 |
| Précipitations | 3 m ² de collecteur d'eau de pluie | ^{137}Cs , ^7Be et ^{210}Pb | Depuis juin 2003 |
| | 0.05 m ² de collecteur d'eau de pluie | Composés ioniques et carbonés | Depuis octobre 2005 |
| | Pluviomètre à auget Disdromètre | Taux de précipitation | Depuis mai 1999 |
| Météorologie | Divers | T, P, RH, vent... | Depuis octobre 2004 |

Tableau II-2. Liste des paramètres mesurés à Opme.

Durant l'hiver, les températures sont comprises entre -10 et 15 °C et durant l'été, entre 5 et 30 °C.

Le site des Cézeaux (45° 45' 52" N ; 3° 6' 45" E) est un site péri-urbain (d'après les critères définis par [Putaud et al, 2004](#)), qui se trouve au sud-est du centre de Clermont Ferrand. Il se trouve en couche limite et est fortement influencé par les émissions locales (campus universitaire) et par celles issues de la ville de Clermont-Ferrand. Les paramètres mesurés sont résumés dans le tableau II-3.

| Phase | Instruments | Paramètres | Période |
|----------------|---|---|-------------------------------|
| Aérosol | Impacteur haut volume | ^{137}Cs , du ^7Be et du ^{210}Pb | D'octobre 2006 à octobre 2007 |
| | Filtres totaux | Composés ioniques et carbonés | De mars 2007 à mars 2008 |
| Précipitations | 6 m ² de collecteur d'eau de pluie | ^{137}Cs , du ^7Be et du ^{210}Pb Composés ioniques | De mars 2006 à juillet 2007 |
| | Pluviomètre à auget | Taux de précipitation | Depuis janvier 2002 |
| Météorologie | Divers | T, P, RH, vent... | Depuis octobre 2003 |

Tableau II-3. Liste des paramètres mesurés aux Cézeaux.

Durant l'hiver, les températures sont comprises entre -8 et 15 °C et durant l'été, les températures sont comprises entre 8 et 35 °C.

II.3 Découpage des masses d'air

Les rétrotrajectoires à 5 jours des masses d'air ont été calculées en utilisant le modèle de transport et de dispersion HYSPLIT avec l'hypothèse isobarique, sur le site de READY (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) ([Draxler and Rolph, 2003](#); [Rolph, 2003](#)), suivant la période de collecte de l'échantillon (de 3 jours pour l'échantillonnage des aérosols, à un pas de temps événementiel pour l'échantillonnage des pluies). Les masses d'air sont classées en fonction de leur origine (figure II-3) sous réserve de leur homogénéité durant la période d'échantillonnage. Dans le cas où plusieurs origines de masses d'air sont attribuables à un échantillon, il est classé comme indéfini (environ 30% des prélèvements ayant une période d'échantillonnage de 3 jours sont classés comme indéfinis).

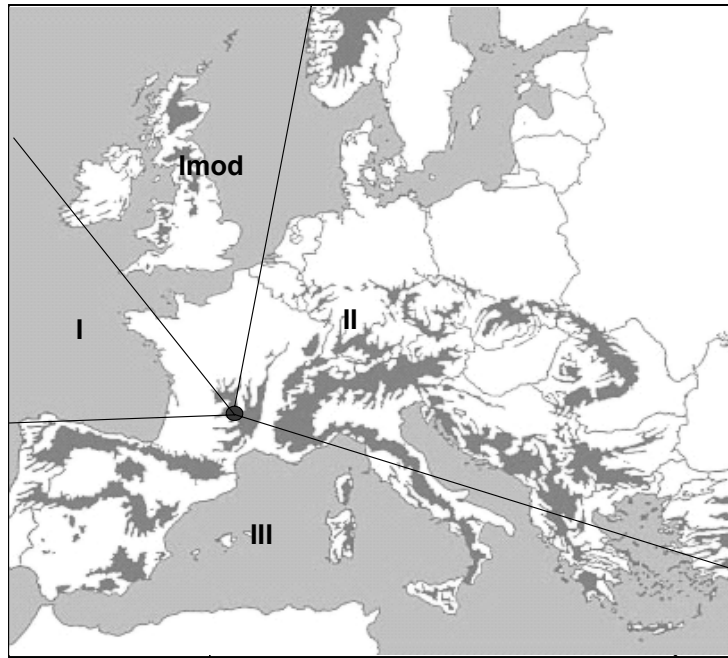
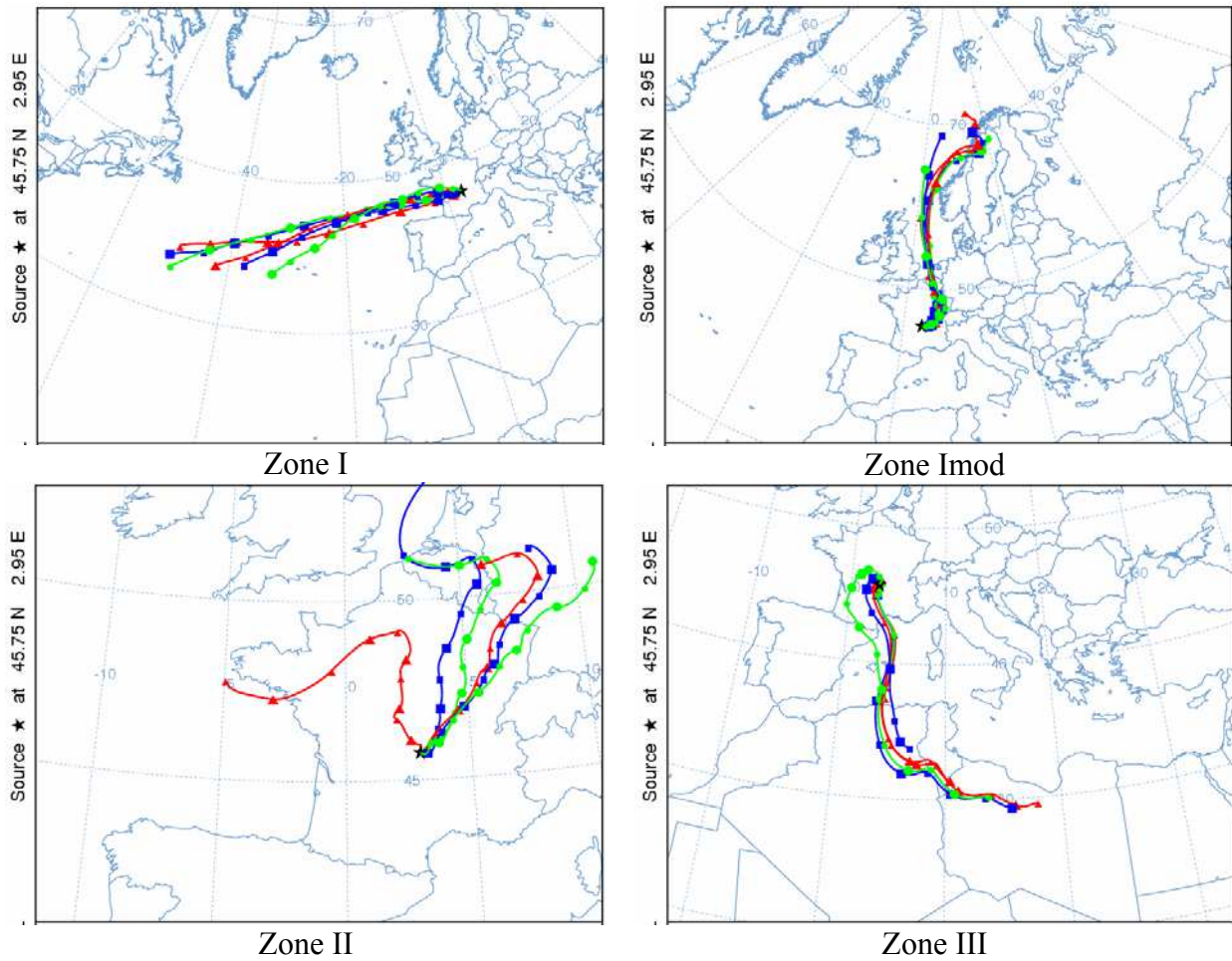


Figure II-3. Sectorisation des masses d'air en fonction de leur origine.

Les secteurs ont été définis en fonction de leurs sources. Le secteur marin, appelé « I » par la suite, représente les masses d'air marines. Le secteur marin modifié, noté "Imod", décrit quant à lui des masses d'air qui ont un caractère marin mais également une composante anthropique (passage sur le Nord de l'Europe). Le secteur « II » est un secteur qualifié de continental puisque les masses d'air qui le parcourent ne sont pas passées au-dessus de la mer au moins dans les trois jours qui ont précédé l'échantillonnage. Les masses d'air provenant du secteur "III" proviennent de la Méditerranée et bien souvent de l'Afrique. Ces masses d'air présentent donc une forte composante minérale. Les figures II-4 ci-dessous présentent des exemples de rétrotrajectoires calculées pour chaque zone.

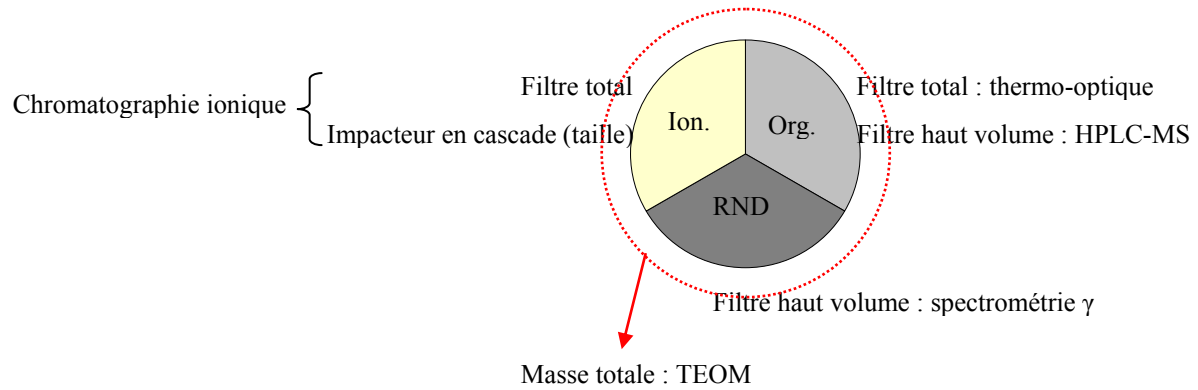


Figures II-4. Exemple de rétrotrajectoires au puy de Dôme (1465 m a.s.l.) pour chaque secteur (12h entre chaque plot).

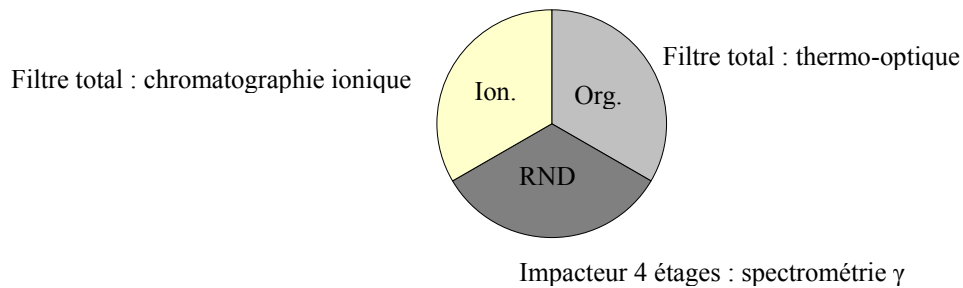
II.4. Dispositif expérimental

Les figures II-5 représentent des schémas des différentes phases prélevées avec les méthodes d'échantillonnage ainsi que les analyses réalisées. Les analyses et les méthodes de prélèvement seront décrites plus en détails dans la section suivante.

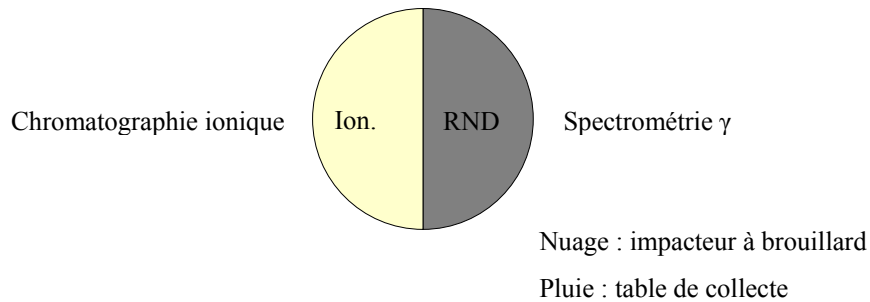
a)



b)



c)



Figures II-5. Schéma de l'instrumentation mise en place et des analyses effectuées en fonction de la phase étudiée (a : aérosol au puy de Dôme, b : aérosol aux Cézeaux et c : nuage et pluie).

II.4.1 Description des méthodes d'analyses

Les échantillons ont été analysés suivant différentes méthodes de façon à connaître la masse (gravimétrie), les concentrations des composés ioniques (chromatographie ionique), le contenu en matière carbonée (analyse thermique évolutive) et les niveaux d'activité (spectrométrie γ) des phases aérosol et liquide (nuage et pluie).

II.4.1.1 Gravimétrie

La gravimétrie est réalisée dans une salle blanche de classe 1000 à température ($T = 22 \pm 1$ °C), pression ($\Delta P = + 60$ Pa) et humidité relative ($RH = 50 \pm 10$ %) contrôlées. Les échantillons récoltés sur les supports d'impacteur en cascade sont pesés sur une microbalance Mettler Toledo UMT2 dont la précision est de ± 15 µg. Les supports d'impaction sont déposés en salle blanche 24h avant la pesée afin d'être tous aux mêmes conditions (T, P, RH).

Deux types de supports d'impaction ont été utilisés. Ils sont tous deux en aluminium mais diffèrent par leur taille : l'un a un diamètre de 24 mm et l'autre un diamètre de 26 mm. Ils ont une masse moyenne de $14\,395 \pm 162$ µg et $16\,854 \pm 455$ µg, la variation de masse est due au fait que les supports d'impaction sont découpés manuellement au laboratoire à l'aide d'un emporte pièce.

Les artefacts les plus importants dans la pesée d'échantillons de masse si faible sont la présence d'électricité statique et la perte d'une portion de support d'impaction pendant les manipulations. Ces artefacts peuvent conduire à des masses d'échantillons négatives. Toutefois, les valeurs aberrantes négatives dues à l'arrachement d'une partie du support d'impaction sont facilement décelables par l'amplitude de la valeur (négative) qui en résulte.

II.4.1.2 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique (CI) permet de mesurer les composés ioniques (anions et cations) solubles. L'analyse est pratiquée dans la salle de chimie du LaMP.

II.4.1.2.1 Principe de base

Le principe de base repose sur la rétention sélective de composés dans une colonne échangeuse d'ions. L'analyse se fait par conductivité du flux d'ions chassés de la colonne par un éluant de forte affinité avec la colonne. La migration des espèces se fait selon leur affinité avec la résine échangeuse d'ions. La détection est basée sur la mesure de la conductivité des solutions. Un supprimeur en sortie de colonne neutralise les ions de l'éluant de façon à ne détecter que les ions de l'échantillon. La méthode analytique suivie a été adaptée de celle décrite par [Ricard et al. \(2002\)](#).

Les principaux anions détectés sont le chlorure (Cl^-), le nitrate (NO_3^-), le sulfate (SO_4^{2-}) et l'oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Leur dispositif de mesure est constitué d'un chromatographe IC25, d'une colonne AS11, d'une colonne de garde AG11 et d'un suppresseur ASRS ULTRA II. L'injection se fait avec un gradient de KOH (figure II-6) et un générateur d'éluant EG40.

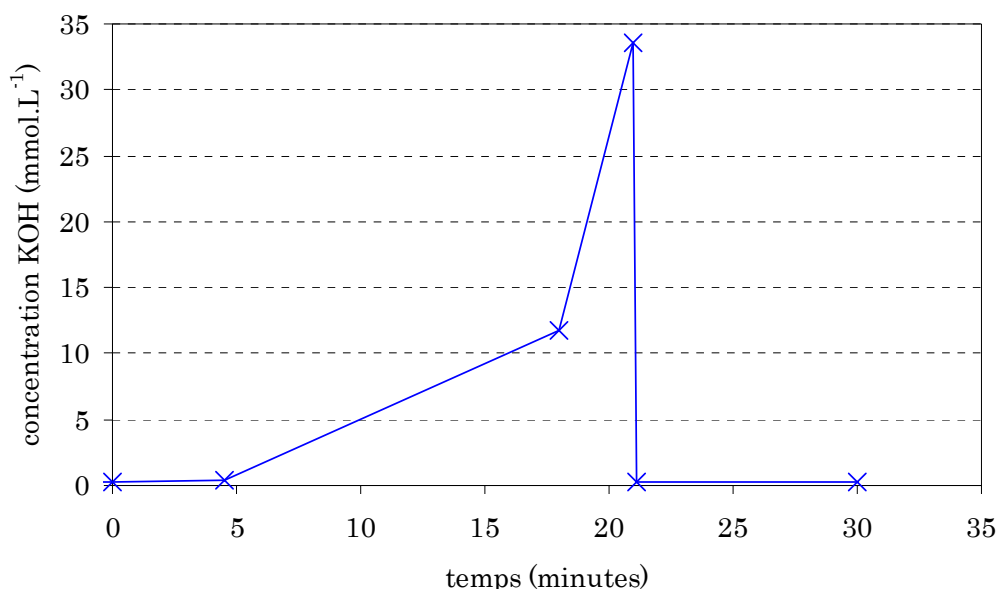


Figure II-6. Evolution de la concentration de l'éluant (KOH) en fonction du temps.

Les cations mesurés sont le sodium (Na^+), l'ammonium (NH_4^+), le potassium (K^+), le magnésium (Mg^{2+}) et le calcium (Ca^{2+}). Leur système de mesure est constitué d'un chromatographe ICS-1500, d'une colonne CS16, d'une colonne de garde CG16 et d'un suppresseur CSRS ULTRA II. L'injection se fait avec un éluant ayant une concentration de MSA égale à 30 mol.L^{-1} .

Les anions et les cations sont injectés en parallèle à l'aide d'un passeur automatique AS40 et d'une boucle d'injection de $750 \mu\text{L}$. Les échantillons à analyser sont conditionnés dans des vials de 5 mL .

II.4.1.2.2 Limite de détection

Les limites de détection de la méthode chromatographique sont présentées dans le tableau II-4.

| | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | C ₂ O ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ |
|-----|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| LOD | 1.6 | 8.2 | 29.5 | 21.1 | 1.4 | 0.7 | 12.9 | 1.3 | 1.8 |

Tableau II-4. Limite de détection (en µg.L⁻¹) de la méthode chromatographique utilisée.

II.4.1.2.3 Incertitudes liées à l'analyse par CI

Pour le calcul d'erreurs, la méthode des moindres carrés a été appliquée à une gamme d'étalons issus de standards certifiés. La gamme d'étalons est constituée de 6 standards (500 ; 250 ; 100 ; 50 ; 25 et 10 µg.L⁻¹). L'incertitude a été calculée avec 8 répliquas ayant une concentration de 250 µg.L⁻¹. Les incertitudes des échantillons sont calculées à la probabilité p = 68% (valeur généralement utilisée). Le tableau II-5 présente les erreurs relatives négatives et positives pour chaque composé.

| | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ |
|---|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| - | -1.21 | -1.79 | -0.91 | -0.81 | -12.39 | -1.22 | -1.80 | -10.28 |
| + | 1.21 | 1.79 | 0.91 | 0.81 | 12.91 | 1.22 | 1.81 | 10.44 |

Tableau II-5. Incertitudes relatives négatives et positives (en %) liées à l'analyse chromatographique pour les différents composés.

II.4.1.2.4 Test de répétabilité

Un test de répétabilité de la méthode a été pratiqué. Pour ce faire, 10 échantillons préparés à partir d'une solution standard (Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻) certifiée ont été analysés dans des séquences chromatographiques identiques mais avec plusieurs jours d'intervalles. Les échantillons, provenant tous de la même fiole, sont identiques et ont une concentration de 500 µg.L⁻¹. Le tableau II-6 représente la concentration moyenne ainsi que l'écart type pour les différents composés dans les 10 échantillons analysés.

| | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
|------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| Moyenne | 491.7 | 503.9 | 479.1 |
| Ecart type | 10.5 | 10.7 | 13.1 |

Tableau II-6. Moyenne et écart type des concentrations en chlore, nitrate et sulfate mesurées pour les standards certifiés. Les concentrations sont exprimées en µg.L⁻¹.

Pour le nitrate, la concentration moyenne est bien de 500 µg.L⁻¹ avec un écart type faible devant la moyenne (2.1%) ce qui signifie une bonne répétabilité pour ce composé. Pour

le chlore et le sulfate, nous avons également une bonne répétabilité (écart type de 2.1 et 2.7 respectivement) malgré une concentration moyenne différente de 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

II.4.1.3 Analyse thermique évolutive

L'analyse thermique évolutive permet de mesurer les composés carbonés en phase solide (Organic Carbon : OC ; Elemental Carbon : EC). L'analyse est pratiquée au LGGE, à Grenoble.

II.4.1.3.1 Principe de fonctionnement

La mesure du carbone est une mesure thermo-optique avec une correction de la pyrolyse par le suivi de la transmittance via un laser IR (méthode TOT) sur un analyseur Sunset Lab ([Birch and Cary, 1996](#)). Les filtres utilisés étant en fibres de quartz, ils peuvent résister aux hautes températures. Les échantillons sont introduits, à l'aide d'un porte filtre, dans un four à température réglable. L'analyse des filtres de quartz comporte 3 phases : la première se déroule sous atmosphère inerte (hélium pur). La température augmente par paliers successifs, le carbone organique est alors emporté par un flux d'hélium vers un four oxydant qui transforme les fragments carbonés en CO_2 ; celui-ci est ensuite mélangé à de l'hydrogène et du nickel comme catalyseur pour transformer le CO_2 en CH_4 . Le CH_4 est alors détecté par un détecteur FID (« Flame Ionization Detector »). La seconde étape est le passage du filtre dans une atmosphère constituée d'hélium et d'oxygène (2%). L'oxygène permet d'extraire les résidus de la pyrolyse ainsi que le carbone suie. La détection des produits de combustion s'effectue toujours par le détecteur FID. La troisième étape est une calibration par une mesure d'une quantité connue de CH_4 . Cette mesure permet de chiffrer la quantité de carbone libérée au cours de l'analyse.

II.4.1.3.2 Programme d'analyse

Les échantillons ont été analysés avec le programme du LGGE (détaillé dans le tableau II-7). Néanmoins, des tests ont été réalisés dans le cadre du projet EUSAAR (« EUropean Supersites for Atmospheric Aerosol Research ») de façon à améliorer la détection et la séparation des différentes fractions de OC et EC, et d'homogénéiser la mesure des fractions carbonées au niveau européen. Ce projet a également pour but de réduire les artefacts de l'échantillonnage de la fraction carbonée.

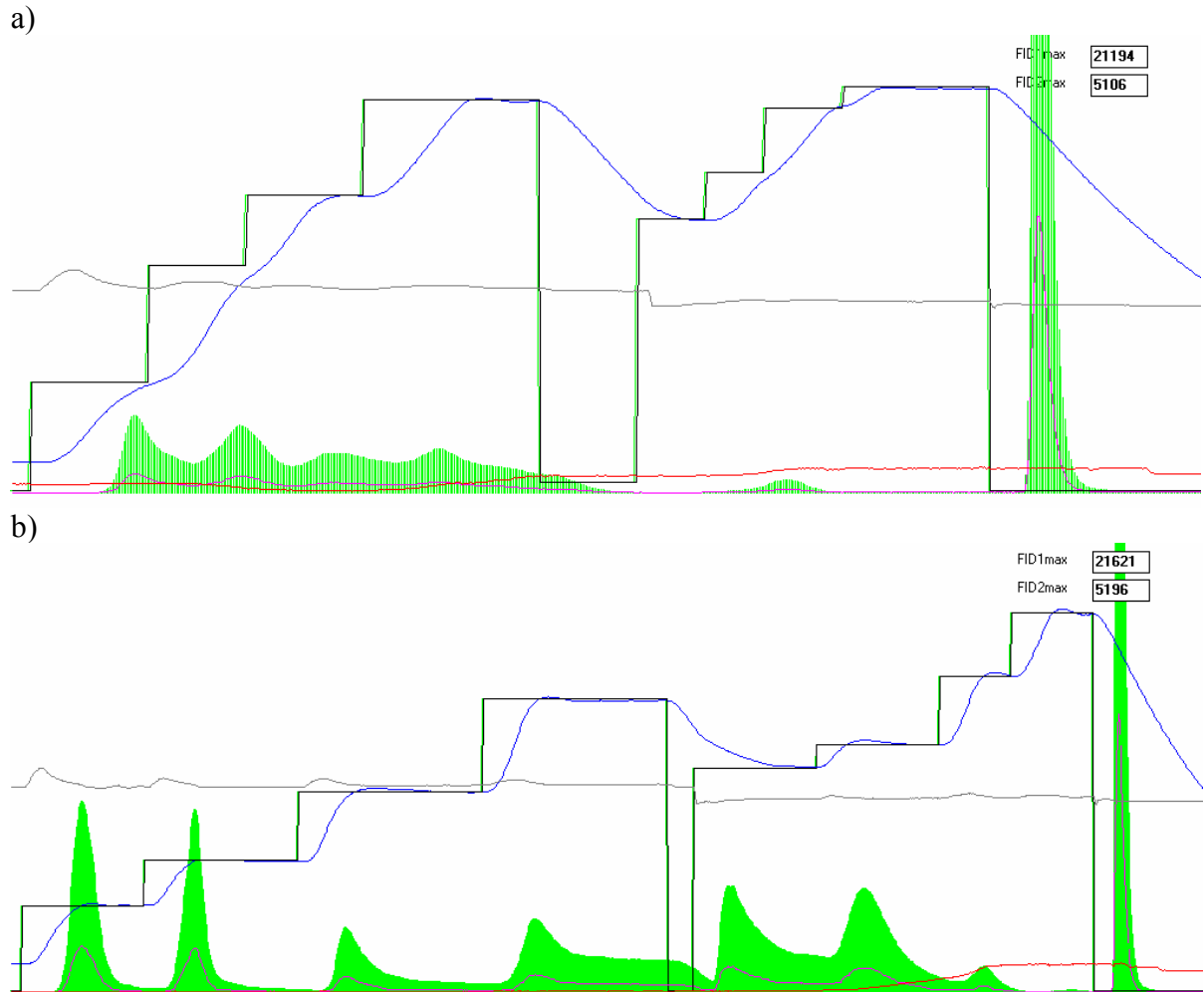
Chapitre II – Instrumentation

| | Gaz | LGGE | | EUSAAR_1 | | EUSAAR_2 | |
|-------------|--------------------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
| | | Durée (s) | T (°C) | Durée (s) | T (°C) | Durée (s) | T (°C) |
| OC | He | 60 | 250 | 120 | 200 | 120 | 200 |
| | He | 50 | 500 | 150 | 300 | 150 | 300 |
| | He | 60 | 650 | 180 | 450 | 180 | 450 |
| | He | 90 | 870 | 180 | 650 | 180 | 650 |
| | He | 50 | 20 | 25 | 0 | 30 | 0 |
| | He | 5 | 600 | | | | |
| EC | He, O ₂ | 30 | 600 | 240 | 550 | 120 | 500 |
| | He, O ₂ | 30 | 700 | 150 | 850 | 120 | 550 |
| | He, O ₂ | 40 | 850 | | | 70 | 700 |
| | He, O ₂ | 75 | 900 | | | 80 | 850 |
| Calibration | O ₂ | 110 | 1 | 110 | 0 | 110 | 0 |

Tableau II-7. Programmes de températures utilisés avec le Sunset.

Nous pouvons constater que les temps d'analyse diffèrent. Le programme LGGE est achevé en 10 minutes quand il en faut 20 pour les programmes EUSAAR (1 et 2). Concernant les températures de l'OC, elles sont comprises entre 250 et 870°C pour le LGGE alors qu'elles sont entre 200 et 650°C pour EUSAAR. Cela peut provoquer une pyrolyse de l'OC plus importante dans le cas du programme LGGE. Pour l'EC, les plages de températures sont sensiblement les mêmes.

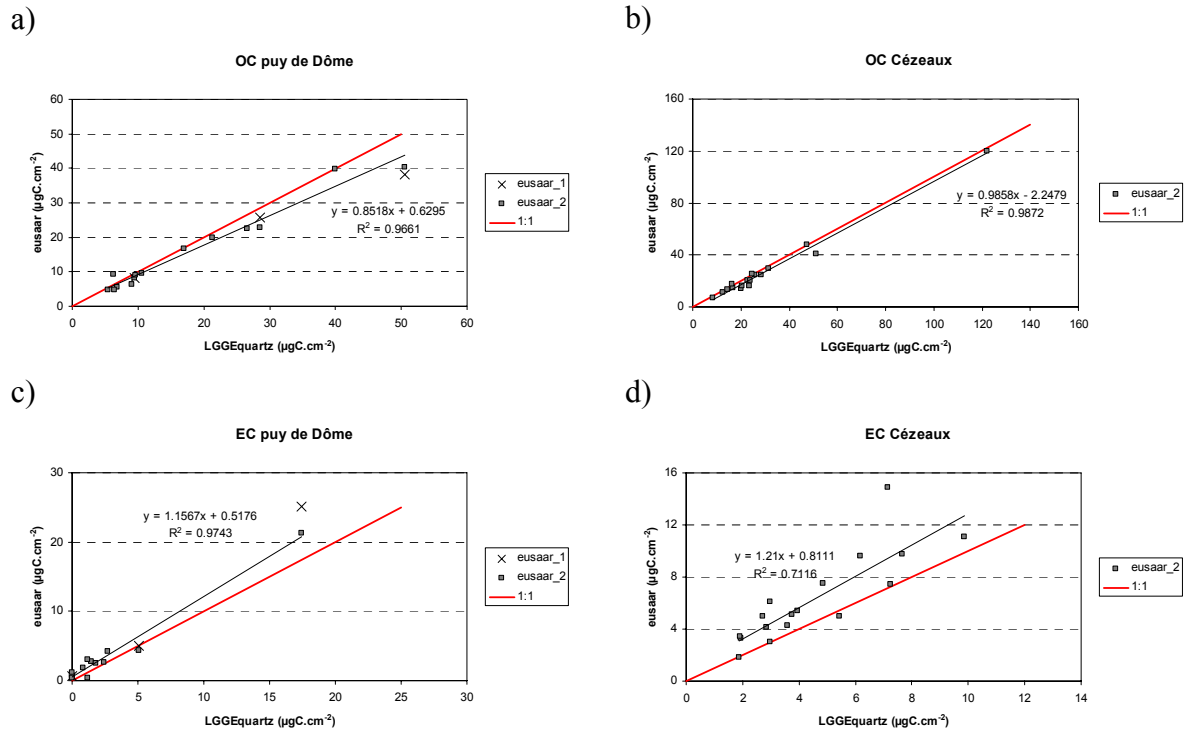
Les figures II-7 présentent les thermogrammes issus des programmes LGGE et EUSAAR_2.



Figures II-7. Thermogrammes des programmes LGGE (a) et EUSAAR_2 (b).

Un premier point important constaté durant les analyses avec les différents programmes est que les paliers de température ne sont pas bien atteints avec le programme LGGE alors qu'ils le sont avec les programmes EUSAAR (ligne bleue qui doit suivre la consigne en noir). D'autre part, les paliers plus longs du programme EUSAAR_2 permettent d'améliorer la séparation des pics (et donc une meilleure résolution) dus aux différents types de OC et EC (aire verte). Nous avons également pu constater une amélioration de la limite de détection avec le programme EUSAAR_2.

Les figures II-8 présentent les concentrations en OC, EC et TC obtenues au puy de Dôme (14 échantillons) et aux Cézeaux (17 échantillons). Ces échantillons ont été analysés avec le programme habituel (LGGE) et le programme EUSAAR_2. Trois échantillons du puy de Dôme ont également été analysés avec le programme EUSAAR_1.



Figures II-8. Comparaison des concentrations ($\mu\text{gC.cm}^{-2}$) en OC, EC calculées avec les différents programmes d'analyse suivant les sites d'étude.

Nous pouvons observer une bonne corrélation entre les deux programmes, quelle que soit la fraction carbonée considérée. Toutefois, le programme LGGE conduit à une surestimation de l'OC (d'environ 20% au puy de Dôme et 13% aux Cézeaux) et une sous-estimation de l'EC (d'environ 20% au puy de Dôme et 39% aux Cézeaux) par rapport au programme EUSAAR_2. Une autre comparaison avait été réalisée en 2007. Elle consistait en l'analyse d'échantillons identiques avec les appareils de mesure et les programmes des différents sites EUSAAR. Cette comparaison avait déjà permis de mettre en évidence une surestimation de l'OC d'environ 17.45% et une sous-estimation de l'EC de 67% par rapport aux autres systèmes de mesures. Dans la suite de ce travail, les concentrations en OC et EC étudiées seront issues de l'analyse avec le programme LGGE car il n'a pas été possible de réanalyser les premiers échantillons avec le programme EUSAAR. A partir de l'automne 2007, les échantillons sont analysés avec les deux programmes.

II.4.1.4 Total Organic Carbon analyser (TOC)

L'analyse et la spéciation du carbone en phase aqueuse s'effectuent grâce à l'analyseur TOC 5050A (Total Organic Carbon analyser) Shimadzu. Cet appareil permet de doser par

oxydation thermique le carbone organique dissout et/ou particulaire ainsi que le carbone inorganique sur une grande plage de concentrations (entre 4 ppb et 4000 ppm). Il mesure le carbone total (TC) par détection et quantification du CO₂ émis après combustion de l'échantillon dans un four à 680°C. Le carbone inorganique (IC) (en l'occurrence seuls les carbonates et bicarbonates sont analysés) est mesuré par le CO₂ émis après acidification de l'échantillon par une solution d'acide orthophosphorique (H₃PO₄) à 25%. L'analyseur soustrait alors la concentration de carbones inorganiques à la concentration en carbones totaux pour obtenir celle des carbones organiques (OC). La précision de l'appareil est de l'ordre du mg.L⁻¹ (Claustre, 2003). Les échantillons liquides seront analysés avec cet appareil alors que les échantillons solides peuvent être analysés de deux façons : les particules d'aérosol récoltées sur les filtres peuvent être soit solubilisées (pour obtenir le carbone organique soluble), soit passées directement (pour obtenir le carbone total) en analyse solide. Cette analyse est réalisée au Laboratoire de Photochimie Macromoléculaire et Moléculaire (LPMM) situé sur le site des Cézeaux.

II.4.1.5 Spectrométrie γ

Cette analyse permet de quantifier les radionucléides présents dans l'échantillon. Le principe est de mesurer les émissions de photons γ dans le domaine de 25 à 2700 keV avec une résolution en énergie de 1.4keV. L'analyse du spectre d'énergie permet de quantifier les radionucléides émetteurs γ . Deux types de détecteur ont été utilisés, un COAX (Kerlau et al., 1999) pour les échantillons solides et un PUIITS (Gurriaran et al., 2004) pour les échantillons initialement sous forme liquide. Ces analyses sont réalisées au LMRE (Laboratoire de Mesure de la Radioactivité de l'Environnement de l'IRSN), Orsay (91) ; dans le cas des échantillons très peu concentrés, les analyses sont effectuées sur les détecteurs du LMRE présents au LSM (Laboratoire Souterrain de Modane), à Modane (73). Les niveaux étant faibles, il est important d'avoir la plus grande quantité de matière possible.

II.4.1.6 Spectrométrie de masse

Cette analyse permet de quantifier les molécules présentes dans l'échantillon. Elle est réalisée en utilisant une Chromatographie Liquide Haute Performance couplée à un Spectromètre de Masse (HPLC-MS).

Principe de fonctionnement

Le spectromètre de masse est constitué de quatre quadropoles (dont le 2^{ème} et le 4^{ème} sous vide) avec une source électrospray. L'échantillon est injecté dans le spectromètre de masse via la chromatographie, il est ensuite nébulisé avec la source électrospray. L'utilisation d'une source dite « douce » permet de garder les molécules intactes. Une fois nébulisé, l'échantillon est introduit dans le premier quadropole (pression atmosphérique) à l'aide d'un champ électrique, ce premier quadropole permet de focaliser l'échantillon avant d'entrer dans le deuxième quadropole. Ce dernier permet de sélectionner une molécule selon un poids moléculaire choisi. Le passage à travers le troisième quadropole, qui possède une faible atmosphère (0.001 Pa) provoque la fragmentation de la molécule sélectionnée lors du passage dans le deuxième quadropole. Le dernier quadropole permet de quantifier les fragments. C'est l'analyse du rapport des poids moléculaires molécule/fragment ainsi que le standard interne qui nous permet, par la suite, de quantifier le composé qui nous intéresse.

Une méthode de standards internes de levoglucosane, mannosane, galactosane et levoglucosane marqué au ¹³C est utilisée. Ils sont introduits dans les échantillons au cours du protocole d'extraction. La méthode est celle décrite par [Zangrando et al. \(En préparation\)](#).

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés uniquement à l'analyse de traceurs de feux de biomasses. Nous avons analysé le levoglucosane, le mannosane et le galactosane, ces deux derniers étant des isomères du levoglucosane. Le mannosane et le galactosane n'étant pas présents dans nos échantillons, seules les concentrations de levoglucosane seront discutées dans la suite du travail.

II.4.2 Description des appareils d'échantillonnage

La suite du chapitre est consacrée à la description des différentes méthodes d'échantillonnage. Des échantillons sont prélevés pour caractériser différents constituants du compartiment atmosphérique. Les contraintes techniques sont différentes suivant les composés recherchés. Ainsi, s'il est nécessaire de travailler avec des gants, de l'eau ultrapure et sous une hotte pour l'analyse des composés ioniques et carbonés, il n'est pas utile de prendre toutes ses précautions pour l'analyse des radionucléides car il n'y a pas de marquage sur les mains ou dans l'eau du robinet. Une autre différence est la nécessité d'avoir de grands

volumes d'échantillonnage pour pouvoir quantifier les niveaux d'activité des radionucléides (en particulier pour le césium-137).

II.4.2.1 Filtres totaux

Les filtres totaux ont été installés au puy de Dôme et aux Cézeaux. Ils sont utilisés pour prélever la phase aérosol et dans le but de caractériser les fractions ioniques et carbonées.

II.4.2.1.1 Description

Les figures II-9 présentent les porte filtres utilisés pour l'échantillonnage des filtres totaux.



Figures II-9. Photos des portes filtres utilisés au puy de Dôme et aux Cézeaux.

Les filtres utilisés sont en téflon (Pall Life Sciences, Zefluor, 47 mm de diamètre, porosité de 1.0 μm , réf : P5PL047) et en fibres de quartz (Pall Life Sciences, 47 mm de diamètre, réf : TISSUQUARTZ 2500QAT-UP). Pour le puy de Dôme, ils ont été changés une fois par semaine d'avril 2003 à février 2006. De février 2006 à juillet 2007, les filtres sont changés deux fois par semaine. Jusqu'en juillet 2007, les filtres sont remplacés sur le site. A partir de juillet 2007, les filtres échantillonnent du lundi au mercredi et sont manipulés uniquement au laboratoire, sous la hotte à flux laminaire. Concernant les Cézeaux, l'instrumentation a été mise en place en mars 2007. Les filtres sont échantillonnés avec la même fréquence qu'au puy de Dôme.

Les surfaces échantillonnées diffèrent suivant le porte-filtre utilisé. Les surfaces échantillonnées ainsi que les débits sont présentés dans le tableau II-8.

| | Puy de Dôme | | Cézeaux | |
|---------|-------------|--------|---------|--------|
| | Téflon | Quartz | Téflon | Quartz |
| Surface | 10.75 | 10.17 | 10.75 | 6.60 |
| Débit | 30 | 40 | 7 | 28 |

Tableau II-8. Surface échantillonnée et débit en fonction du site et du filtre. La surface est exprimée en cm² et le débit en lpm.

II.4.2.1.2 Protocole d'extraction

Suivant l'analyse à effectuer, le traitement du filtre diffère. L'échantillon doit être solubilisé pour l'analyse chromatographique alors qu'il reste en phase solide pour l'analyse thermique évolutive.

Analyse chromatographique

Pour pouvoir être analysé avec la chromatographie, l'échantillon doit se trouver sous forme liquide. L'extraction se fait au moment de lancer la séquence chromatographique. Un poinçon de 1 cm² est prélevé du filtre téflon avec un emporte-pièce. Le poinçon est introduit directement dans le vial, sont ensuite ajoutés 0.2 mL de MeOH et 4.8 mL d'eau ultrapure. Le flacon est agité manuellement quelques minutes puis placé dans le passeur automatique.

Un test de seconde extraction a été réalisé sur 5 échantillons. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II-9.

| | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | C ₂ O ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ |
|---------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| Ecart | 0-0.65 | 0.34-0.88 | 0.23-1.6 | 3.7-9.7 | 0.3-25 | 0-1.5 | 9.5-33 | 0-11 | 17-30 |
| Moyenne | 0.15 | 0.60 | 0.64 | 6.3 | 8.6 | 0.30 | 18.6 | 3.7 | 22.4 |

Tableau II-9. Fraction de matière restante sur le filtre lors de la deuxième extraction, donnée en %.

Nous pouvons constater que l'extraction est efficace pour la plupart des composés puisqu'il reste, en moyenne, moins de 10% de matière sur le filtre après la première extraction. En revanche, elle est moins efficace pour les composés minéraux tels que le potassium et le calcium avec 20% de composés restants après la seconde extraction. Cela

pourrait provenir du fait qu'à l'origine, les concentrations en potassium et calcium sont plus faibles et présentent un rapport blanc de l'eau / échantillon plus élevé que pour les autres composés. Dans le cas du calcium, cela peut également être influencé par son caractère peu soluble.

Analyse thermique évolutive

Pour l'analyse de la fraction carbonée, l'échantillon est analysé sous forme solide. Un poinçon de 1.5 cm² est prélevé du filtre quartz à l'aide d'un emporte-pièce. La découpe du filtre se fait au moment de lancer l'analyse, cela permet de limiter les manipulations du filtre et donc les artefacts de mesure. Le poinçon est introduit tel quel dans l'instrument de mesure.

II.4.2.1.3 Evaluation de l'artefact positif de la fraction carbonée

Des tests effectués dans le cadre du projet EUSAAR ont été réalisés de façon à connaître l'artefact positif sur les mesures de la matière carbonée, du à la condensation de carbone organique volatile (VOC). Pour cela, un dispositif avec trois lignes de prélèvements (voir figure II-10) a été mis en place durant une semaine au sommet du puy de Dôme. Dans les deux premières lignes d'échantillonnage, un filtre téflon est placé au début de la ligne afin de récolter les particules. Les filtres quartz (quartz1 et quartz2), placés à la suite, permettent d'échantillonner les gaz (VOC). Le dénudeur, installé uniquement sur la première ligne et situé entre le filtre téflon et les filtres quartz, permet de tester l'efficacité du dénudeur. La dernière ligne, constitué uniquement d'un filtre quartz comme l'échantillonnage habituel, sert de référence.

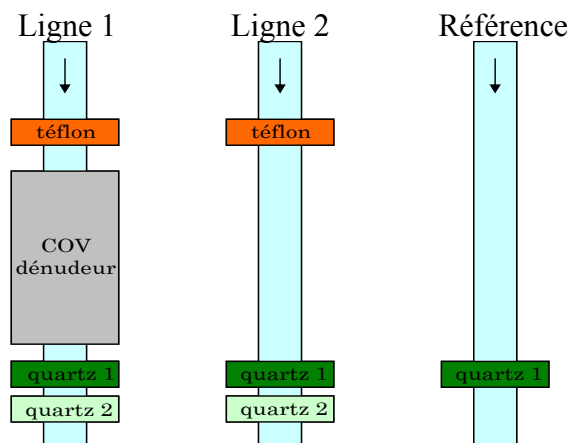


Figure II-10. Schéma du dispositif visant à quantifier l'artefact positif sur les mesures de carbone.

Les filtres quartz ont été analysés au JRC, Ispra, Italie. Les artefacts positifs (en $\mu\text{gC.m}^{-3}$) ont été définis comme la quantité totale de TC mesurée sur le premier filtre quartz (quartz 1 sur la figure II-10) après le filtre téflon. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II-11.

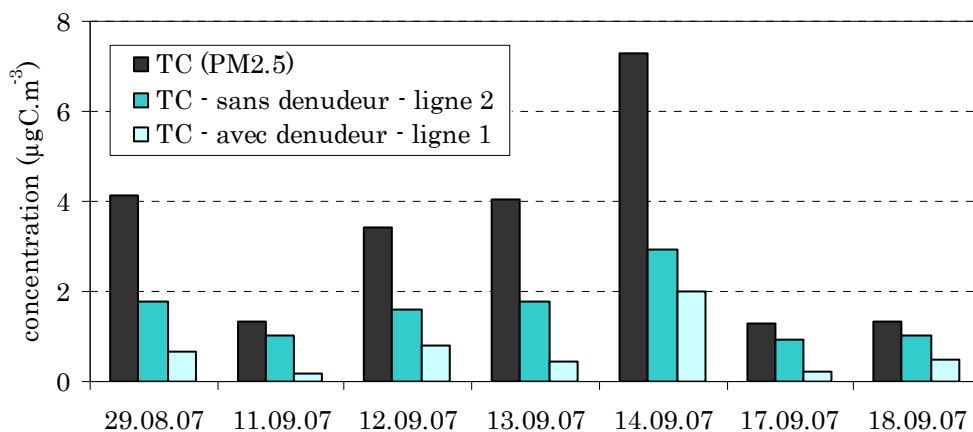


Figure II-11. Carbone total mesuré sur les filtres quartz des 3 lignes de prélèvements, en $\mu\text{gC.m}^{-3}$.

Pour la ligne sans dénudeur (ligne 2 du système de prélèvement, figure II-10), l'artefact positif est en moyenne de 57% (40 – 76%) par rapport à la quantité totale de carbone mesuré sur le filtre quartz de référence (figure II-11). Avec le dénudeur (ligne 1 du système de prélèvement, figure II-10), nous constatons une importante diminution de l'artefact positif. Dans ce cas, il est en moyenne de 21% (11 – 36%) par rapport au filtre de référence (figure II-11). Le dénudeur a une efficacité moyenne de 62% (32 – 84%). La mise en place d'un dénudeur est, par conséquent, conseillée pour la réduction de l'artefact positif. Toutefois, il a également été montré que la mise en place d'un dénudeur augmentait l'artefact négatif car il déplace l'équilibre gaz/particules sur le filtre. Il faut donc mesurer l'artefact négatif par détection sur un filtre imprégné (à la place de quartz 2 sur figure II-10) pour les diverses saisons avant d'installer un dénudeur en continu lors de l'échantillonnage sur site. Dans ce travail, tous les filtres ont été échantillonnés sans dénudeur.

II.4.2.1.4 Test homogénéité

Des tests en chromatographie ionique concernant l'homogénéité des filtres totaux ont été réalisés sur les filtres téflon du puy de Dôme et des Cézeaux. Les tests ont été faits sur 5 filtres des Cézeaux et 6 filtres du puy de Dôme sur la période mi-mai / mi-juin 2007. Un

premier poinçon a été prélevé de la façon habituelle (sur le bord du filtre) et un second au centre du filtre. Les écarts ont été définis comme :

$$\left| \text{concentration}_{\text{centre}} - \text{concentration}_{\text{bord}} \right|$$

Les écarts représentent entre 1 et 500% (aux Cézeaux) et entre 0.2 et 130% (au puy de Dôme) de la concentration mesurée à partir du poinçon prélevé sur le bord du filtre, suivant les composés. Toutefois, les écarts entre les poinçons du bord et du centre de l'échantillon peuvent varier en fonction de la quantité d'aérosol présente sur le filtre. Afin de rechercher une dépendance entre l'inhomogénéité du filtre et la charge d'aérosol échantillonnée, nous avons tracé les écarts en fonction de la concentration au bord puisque c'est sur le bord qu'ont été pris tous les poinçons. Le tableau II-10 présente les caractéristiques des droites de régression qui ont été tracées pour chacun des composés.

| | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | C ₂ O ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ |
|---|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| a | 0.22 | 0.92 | 0.10 | 0.08 | 0.70 | 0.06 | 0.71 | 0.66 | 0.67 |
| R | 0.00 | 0.79 | 0.91 | 0.53 | 0.78 | 0.46 | 0.83 | 0.60 | 0.00 |

Tableau II-10. Caractéristiques des droites de régression linéaire écart = a*concentration. Les coefficients de corrélation significatifs (entre 95 et 99% de confiance) sont marqués en rouge et ceux très significatifs (plus de 99% de confiance) sont marqués en bleu.

Les coefficients de corrélation sont élevés, excepté dans le cas du chlorure et du calcium. Cela indique que l'écart est proportionnel à la quantité de particules échantillonnées. On observe une incertitude sur la concentration due à une inhomogénéité sur le filtre (pente de la droite « a ») qui est inférieure à 20% (marqués en vert) de la valeur de la concentration du filtre pour le chlorure, le sulfate, l'oxalate et l'ammonium. Dans le cas des autres composés, l'écart est supérieur à 60% de la concentration mesurée sur les bords. Pour le magnésium et le calcium, qui sont des composés supermicroniques, la pente élevée peut être due à un effet d'inertie. A cause de leur taille importante, elles s'impacteront davantage sur le milieu du filtre que sur le bord. Toutefois, le système de prélèvement étant assimilé à un PM_{2.5}, les composés supermicroniques ne sont pas attendus en concentrations fiables sur les filtres totaux. L'incertitude due à l'inhomogénéité sur les filtres sera ajoutée à celle issue de la variabilité de concentration des blancs de filtre.

II.4.2.1.5 Test de vieillissement

D'avril 2003 à juin 2006, les échantillons non extraits sont stockés au congélateur. Pour ces filtres, le temps de stockage varie entre 2 mois et 3 ans. A partir de juin 2006, les filtres sont analysés au fur et à mesure qu'ils sont prélevés, le temps de stockage est au maximum de 3 mois.

Des tests concernant le vieillissement des filtres échantillonnés et stockés au congélateur ont donc été réalisés. Pour cela, des échantillons du printemps 2006 et ayant été analysés en août 2006 ont été analysés une seconde fois en juin 2007 et une troisième en janvier 2008, en réalisant un poinçon supplémentaire pour chaque analyse. Ces analyses ont été réalisées de façon à voir si la composition variait dans le temps. Cette mesure inclut l'incertitude liée à l'inhomogénéité du filtre. Le tableau II-11 présente l'écart moyen qui a été calculé entre la première analyse et les suivantes ainsi que son pourcentage par rapport à la concentration moyenne.

| | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | C ₂ O ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ |
|-------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| Matière (%) | 39 | 9 | 3 | 14 | 40 | 26 | 30 | 93 | 79 |

Tableau II-11. Ecart entre les analyses (entre la 1^{ère} et les 2^{ème} et 3^{ème} extractions) par rapport à la 1^{ère} (%) en moyenne.

Nous pouvons constater que pour les composés submicroniques en moyenne, les écarts sont inférieurs à 30%. Cela signifie que les concentrations varient peu dans le temps et sont relativement homogènes d'un échantillon à l'autre. Les plus grandes incertitudes sont associées aux composés supermicroniques. Cela peut être du à leur concentration plus faible et à une répartition moins homogène que pour les composés submicroniques (voir section II.4.2.1.4). De plus, en ce qui concerne le magnésium et le calcium, ce sont des minéraux peu solubles. Ce comportement peut être, en partie, responsable de leurs incertitudes particulièrement élevées.

II.4.2.1.6 Bilan des blancs

Une série de blancs de filtres totaux ont été réalisés (21 blancs pour le puy de Dôme et 19 pour les Cézeaux). Les résultats sont présentés dans le tableau II-12.

| | | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | C ₂ O ₄ ²⁻ | ng Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | μg OC EC | |
|-----|-----|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---|-----------------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|-------------|------|
| pdD | Moy | 4.6 | 971.5 | 121.5 | 39.9 | 101.5 | 457.2 | 14.6 | 122.5 | 496.0 | 12.7 | 0.0 |
| | σ | 9.9 | 1087.4 | 281.6 | 47.0 | 72.9 | 579.0 | 16.8 | 203.3 | 566.9 | 8.9 | 0.0 |
| Cx | Moy | 2.6 | 62.0 | 10.2 | 3.0 | 30.8 | 22.4 | 20.4 | 4.8 | 182.3 | 7.3 | 0.08 |
| | σ | 1.8 | 56.1 | 9.1 | 1.6 | 33.1 | 31.5 | 9.9 | 7.8 | 66.2 | 7.9 | 0.2 |

Tableau II-12. Bilan des blancs (moyenne et écart types) des filtres totaux du puy de Dôme (pdD) et des Cézeaux (Cx). La quantité de matière est en ng pour les composés ioniques et en μg pour les composés carbonés.

Les valeurs de blancs sont faibles malgré un écart type grand devant la moyenne. Les quantités sont 1 à 120 et 5 à 530 fois inférieures à celles prélevées sur les filtres au puy de Dôme et aux Cézeaux respectivement. Ces moyennes sont ensuite soustraites aux quantités mesurées avec l'analyse chromatographique et la méthode thermo-optique de façon à connaître la concentration de l'aérosol. Les valeurs de blancs plus élevées au puy de Dôme sont dues à une boîte de filtres présentant des blancs plus élevés.

II.4.2.1.7 Synthèse sur les incertitudes

Le tableau II-13 résume les différentes incertitudes liées à l'échantillonnage sur filtre total.

| | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | C ₂ O ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ |
|-----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| Extraction (%) | 0.15 | 0.60 | 0.64 | 6.3 | 8.6 | 0.30 | 18.6 | 3.7 | 22.4 |
| Stockage (%) | 39 | 9 | 3 | 14 | 40 | 26 | 30 | 93 | 79 |
| Homogénéité (%) | 22 | 92 | 10 | 8 | 70 | 6 | 71 | 66 | 67 |

Tableau II-13. Récapitulatif des différentes incertitudes (en %) liées aux filtres totaux.

Nous constatons que la plus grande incertitude est liée au stockage et à l'homogénéité des filtres. Malgré cela, le protocole d'analyse n'a pas été changé car nous n'avions à disposition que des poinçons pour les quatre premières années d'échantillonnage. Pour s'affranchir de ses erreurs, il faudrait analyser le filtre en entier dans les jours qui suivent l'échantillonnage. Par la suite, nous tiendrons compte de l'incertitude liée au stockage et à l'homogénéité.

II.4.2.2 Filtre haut volume

Les filtres haut volume ont été échantillonnés au puy de Dôme. Ils sont utilisés pour prélever la phase aérosol ; dans le but de détecter différents composés de la fraction carbonée par HPLC-MS (levoglucosane, mannosane et galactosane).

II.4.2.2.1 Description

Le système d'échantillonnage a été installé en février 2004. Les filtres sont changés une fois par semaine. Depuis septembre 2007, toutes les manipulations se font au laboratoire sous la hotte à flux laminaire.

Les filtres sont constitués d'un tissage en fibres de verres (borosilicate) lié par du PTFE (TX40HI-20-WW chez Pall Life Sciences) et ont un diamètre de 15 cm. Le débit appliqué est de $41 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

II.4.2.2.2 Protocole d'extraction

La première étape de l'extraction consiste à préparer la partie du filtre qui sera extraite. Pour cela, les filtres sont pesés puis coupés en deux parties équivalentes. La moitié utilisée pour l'analyse est pesée afin de pouvoir rapporter la quantité de matière mesurée à la surface totale. La moitié non-utilisée est congelée pour une analyse ultérieure.

La seconde étape est l'extraction en elle-même. En premier lieu, les demi-filtres sont découpés à l'aide de ciseaux dans un erlenmeyer. 1 mL de standard interne et 6.5 mL d'eau ultrapure sont ajoutés. La solution est ensuite agitée 14 minutes dans un bain à ultrasons. La phase liquide est recueillie dans un second erlenmeyer et 7.5 mL d'eau ultrapure sont ajoutés aux morceaux de filtres laissés dans l'erlenmeyer. Une seconde agitation de 14 minutes aux ultrasons est réalisée. Après cela, les deux extraits liquides sont mis ensemble puis filtrés avec une seringue (en verre pour limiter les interactions avec le levoglucosane) et un filtre teflon de $0.45 \mu\text{m}$. Sur les 15 mL d'extrait, 1 mL est placé dans un vial (en verre), le reste est congelé pour d'éventuelles futures analyses.

II.4.2.2.3 Bilan des blancs

L'analyse des blancs a été réalisée sur 8 filtres. La quantité moyenne de levoglucosane est de 163.6 ± 139.2 ng. La quantité minimum échantillonnée est de 6809.2 ng, ce qui est 40 fois supérieur à la moyenne des blancs. Nous pouvons donc utiliser ces filtres en toute confiance pour l'étude de ce composé.

II.4.2.3 Impacteur en cascade 13 étages

L'impacteur en cascade permet d'échantillonner l'aérosol en fonction de son diamètre aérodynamique. Lorsque les supports d'impaction sont analysés, cela nous permet d'accéder à la composition chimique en fonction du diamètre de l'aérosol. Connaître la composition chimique de l'aérosol par classe de taille permet d'avoir une information supplémentaire sur les sources des particules. En effet, les sources anthropiques émettent principalement des particules submicroniques tandis que les sources naturelles produisent majoritairement des particules supermicroniques ([Kittelson et al., 2004](#) ; [Tunved, 2006](#)). Un autre avantage de l'impacteur par rapport aux filtres totaux est qu'il y a moins d'artefacts de mesure que sur les filtres totaux. Du fait de la faible pression à l'intérieur de l'impacteur, les artefacts négatifs (volatilisation de composés volatiles) peuvent être accentués mais il y a peu d'artefacts positifs (condensation de gaz). La distribution en taille des composés analysés de type mono- ou bi-modale nous donne une information supplémentaire en ce qui concerne la fiabilité de cette méthode d'échantillonnage. En effet, un composé dont les concentrations sont trop faibles ou qui sont sensible à une contamination ne montre pas de distribution en taille.

II.4.2.3.1 Description

L'échantillonnage des particules a été réalisé à l'aide d'un impacteur LPI (« Low Pressure Impactor »), commercialisé par DEKATI Inc.. L'impacteur en cascade ([Hinds, 1998](#)) est constitué de 13 étages avec des diamètres de coupure allant de 10.24 à 0.03 μm (tableau II-14).

| N° étage | Diamètre | N° étage | Diamètre |
|----------|----------|----------|----------|
| 1 | 0.031 | 8 | 1.017 |
| 2 | 0.059 | 9 | 1.648 |
| 3 | 0.105 | 10 | 2.512 |
| 4 | 0.170 | 11 | 4.068 |
| 5 | 0.260 | 12 | 6.733 |
| 6 | 0.402 | 13 | 10.415 |
| 7 | 0.651 | | |

Tableau II-14. Diamètres de coupure (en μm) à 50% des différents étages de l'impacteur.

Le flux d'air est amené à l'intérieur de l'impacteur et traverse successivement des orifices de tailles décroissantes. Au fil des étages, les grosses particules s'impactent sur les supports d'impaction (feuilles d'aluminium) tandis que les petites particules suivent les lignes de flux et s'impactent plus loin dans l'impacteur. L'échantillonnage de la phase particulaire se fait donc en fonction du diamètre aérodynamique des particules.

II.4.2.3.2 Protocole d'extraction

Les supports d'impactions en aluminium sont placés dans des fioles puis extraits dans 10 mL d'eau ultrapure. Les flacons sont agités manuellement quelques minutes puis le support est retiré de la solution. La moitié est versée dans les vials servant à l'analyse chromatographique et l'autre moitié est congelée. Les vials sont ensuite introduits dans le passeur automatique.

Des supports d'impaction (13 échantillons) ont été extraits une deuxième fois afin de vérifier que le protocole d'extraction était efficace. La quantité de matière mesurée après la seconde extraction par rapport à la première est résumée dans le tableau II-15.

| | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | Na^+ | NH_4^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} |
|---------|---------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|
| Moyenne | 11.3 | 3.1 | 1.7 | 6.0 | 4.4 | 3.7 | 16.3 | 15.0 | 65.1 |

Tableau II-15. Pourcentage de matière mesuré lors de la seconde extraction, moyenne réalisée sur les différents étages de l'impacteur.

Dans le cas du calcium, l'extraction n'est pas efficace. En revanche, pour les autres composés, l'extraction est efficace puisqu'il reste moins de 15 % de composés présents sur le filtre lors de la deuxième extraction. Nous avons noté également que le calcium est le plus

mal extrait pour les particules de diamètre inférieur à 1 μm tandis que pour le potassium, l'extraction est moins efficace pour les particules de diamètre supérieur à 1 μm .

II.4.2.3.3 Bilan des blancs

Des blancs de support d'impaction ont été réalisés (1 à 2 blancs par jeu d'impacteur, 64 blancs au total). Les résultats sont présentés dans le tableau II-16.

| | | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | Na^+ | NH_4^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} |
|------|------------|---------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|
| | Moyenne | 20.4 | 48.0 | 29.7 | 15.0 | 52.0 | 79.3 | 22.2 | 116.1 | 269.9 |
| | Ecart type | 72.1 | 32.1 | 14.3 | 6.0 | 71.9 | 138.9 | 39.8 | 36.2 | 198.5 |
| Ech. | Min. | 24.9 | 61.0 | 48.1 | 3.2 | 27.9 | 49.5 | 1.1 | 24.1 | 124.3 |
| | Moy. | 560.2 | 4794.8 | 12544.5 | 590.3 | 1136.3 | 3594.9 | 253.1 | 320.6 | 706.8 |

Tableau II-16. Bilan des blancs de l'impacteur en cascade et quantités mesurées pour l'échantillon le plus petit et la moyenne de tous les échantillons. Les quantités sont en ng.

Les valeurs de blancs sont faibles malgré un écart type grand devant la moyenne. Ces résultats sont ensuite soustraits aux quantités mesurées avec l'analyse chromatographique de façon à connaître la concentration de l'aérosol. La comparaison des blancs avec l'échantillon ayant les concentrations les plus faibles et un échantillon moyen a permis de constater que les blancs sont en moyenne 3 à 400 fois inférieurs aux concentrations mesurées. Pour les cas où la quantité d'échantillon est inférieure à la quantité du blanc, nous nous considérons en dessous de la limite de détection.

II.4.2.4 Collecteur très haut volume

Le collecteur très haut volume est un instrument qui nous permet de collecter une grande quantité d'aérosol sur une période courte et, par conséquent, permet d'échantillonner des masses d'air homogènes (une seule origine pendant la durée du prélèvement), afin d'en analyser la composition en éléments présents sous forme de traces. Ces échantillons sont analysés en spectrométrie γ de façon à obtenir les niveaux d'activités de différents radionucléides (naturels et artificiels) présents dans la masse d'air. Connaître les niveaux d'activité en altitude est important car d'une part, cela permet de mieux caractériser le transport de ces aérosols et d'autre part, il s'agit d'une information très peu connue, qui permet de mieux contraindre les modélisations sur le transport des radionucléides.

II.4.2.4.1 Description

Le collecteur d'aérosols [figure II-12] est un TGD 152, construit par la société Environnement S.A. Il a été installé au sommet du puy de Dôme le 5 octobre 2005. Il fonctionne avec une turbine permettant un débit de $700 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, sachant que celui-ci peut être modifiable. En parallèle, la station mesure différents paramètres météorologiques (T, RH, P...) de façon à ajuster son comportement (chauffage du filtre pour des températures inférieures à 5°C et une humidité relative supérieure à 80%, afin d'éviter le colmatage en situation humide et/ou froide) en fonction des conditions climatologiques.



Figure II-12. Photo du TGD 152 au sommet du puy de Dôme.

Cet instrument permet d'échantillonner l'aérosol avec un porte filtre d'environ $47 \text{ cm} \times 47 \text{ cm}$. Les filtres utilisés sont des filtres en fibres de polypropylène, constitués de 4 couches et avec une densité de $0.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$. Des tests réalisés à l'IRSN (Saclay) ont montré qu'ils ont un minimum d'efficacité (95%) pour des particules ayant un diamètre de 30 nm (figure II-13).

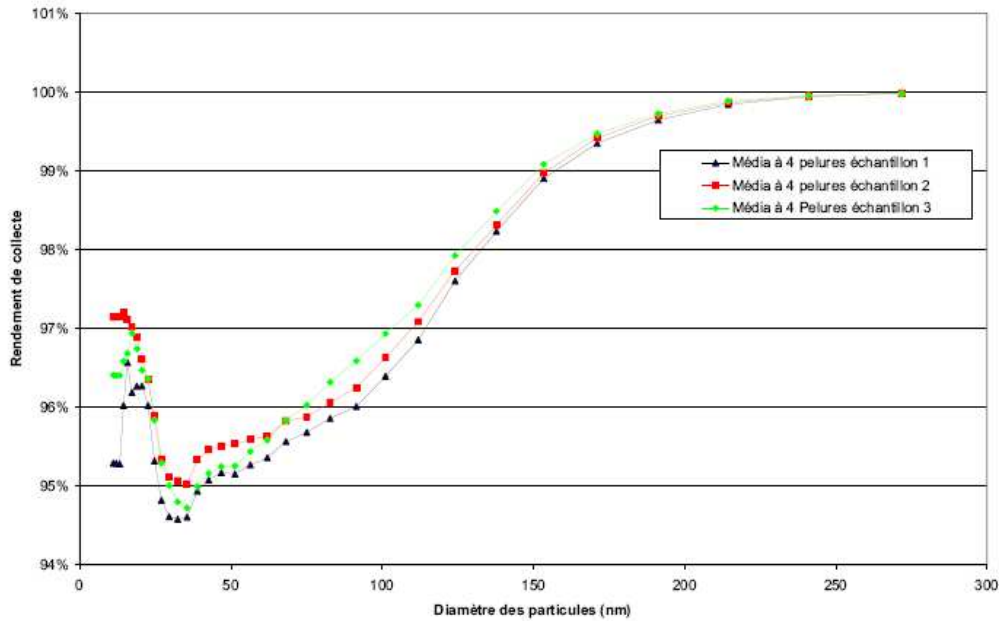


Figure II-13. Courbe d'efficacité des filtres.

II.4.2.4.2 Prélèvement

Les filtres sont changés tous les lundis et les vendredis d'octobre 2005 à juillet 2007, sur le site de mesures. A partir de juillet 2007, les filtres sont changés le mercredi, les manipulations sont réalisées au laboratoire.

II.4.2.5 Impacteur 4 étages haut volume

L'impacteur haut volume (Tisch 230) est un instrument qui nous permet de collecter une grande quantité d'aérosol en fonction de leur diamètre, afin d'en analyser la composition en éléments présents sous forme de traces. Ces échantillons sont analysés en spectrométrie γ de façon à obtenir les niveaux d'activité de différents radionucléides (naturels et artificiels) présents dans la masse d'air. Connaître la granulométrie des radionucléides est important car c'est un paramètre qui entre en compte dans le calcul des vitesses de dépôts et la connaître permet de mieux contraindre les modélisations sur les processus de dépôt (sec et humide) des radionucléides.

II.4.2.5.1 Description

L'impacteur haut volume [figure II-14] est constitué de 3 étages avec des diamètres de coupure de 7.2 ; 1.5 et 0.45 μm et un filtre total. Le flux d'air est amené à l'intérieur de l'impacteur et traverse successivement des orifices de tailles décroissantes. Les supports d'impaction sont en fibres de verre et mesurent 14.3 cm x 13.6 cm. Le filtre total, également en fibre de verre, mesure 20.3 cm x 25.4 cm. L'échantillonnage de la phase particulaire se fait donc en fonction du diamètre aérodynamique des particules.



Figure II-14. Photo de l'impacteur haut volume.

II.4.2.5.2 Prélèvement

Les supports d'impaction sont changés tous les lundis et les supports sont nettoyés à l'eau. Les échantillons sont ensuite conditionnés en fonction de l'étage d'impaction et de l'origine de la masse d'air afin d'être envoyés à l'analyse en spectrométrie γ au LSM (Modane).

II.4.2.6 TEOM

Le but de l'analyseur de poussière FDMS 8500 est de mesurer la concentration pondérale des poussières en suspension aussi bien volatiles que non volatiles. Le système mesure les poussières ayant un diamètre inférieur à 10 μm .

Le cœur du FDMS 8500 est basé sur un analyseur de poussières standard du type TEOM 1400a. La température du filtre de collection est abaissée de 50°C à 30°C. Les débits de fonctionnement sont de 3 lpm pour le débit principal et 13,7 lpm pour le débit bypass.

Le TEOM est associé au module FDMS 8500 qui contient entre autre une colonne déshydratante, des mesures d'hygrométrie, un dispositif de filtration, un refroidisseur à effet Peltier et une vanne 3 voies, le schéma de principe est présenté sur la figure II-15.

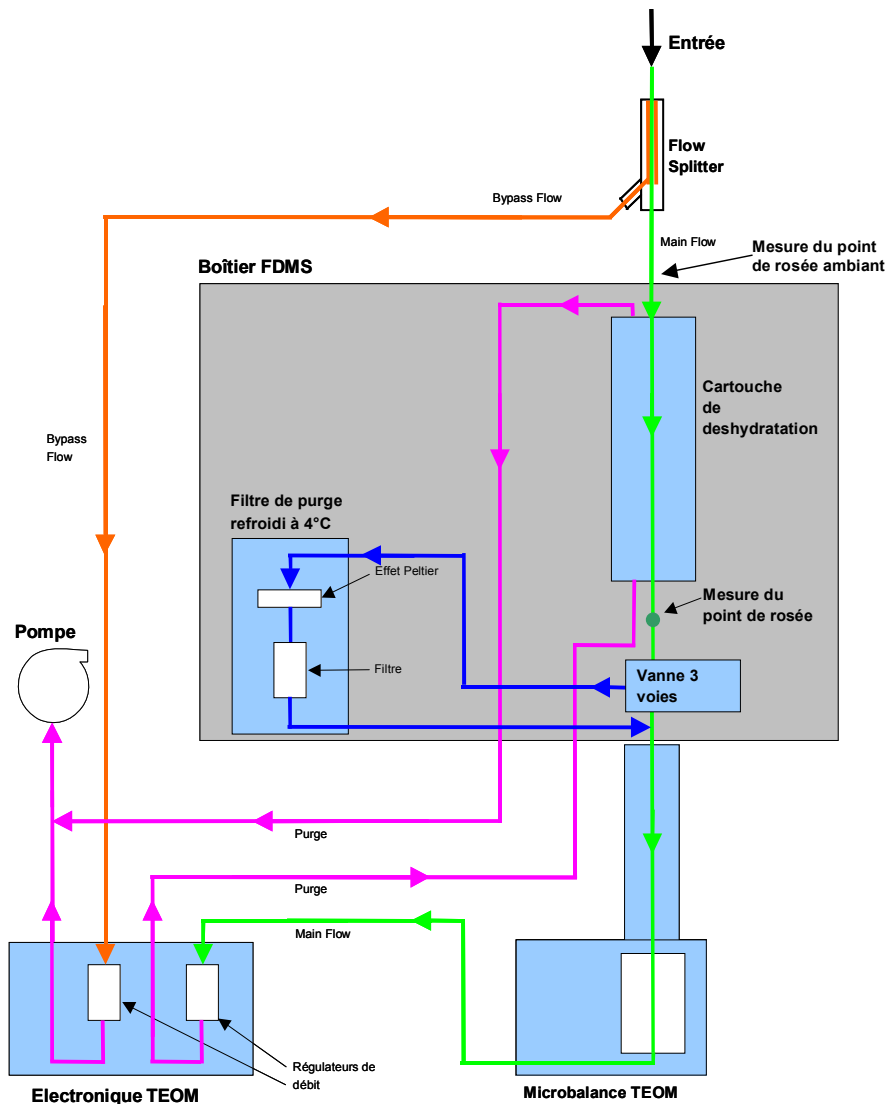


Figure II-15. Schéma de principe du TEOM FDMS 8500C.

Le principe de fonctionnement est le suivant : avant d'être introduits dans l'analyseur de poussières TEOM, l'air et les poussières en suspension sont séchés par passage dans une colonne déshydratante du type Nafion située dans le module FDMS 8500. Une vanne 3 voies

installée en amont de l'analyseur de poussières TEOM dirige alternativement l'air échantillonné soit vers le filtre de collection de la microbalance TEOM, soit vers un filtre de purge refroidi à 4°C par défaut au moyen d'un effet Peltier. Le filtre de purge et le Peltier sont situés dans le module FDMS 8500. Pendant 6 minutes, la vanne 3 voies dirige l'air échantillonné vers le filtre de collection de la microbalance TEOM. Cet air et les particules en suspension ont été préalablement desséchés par passage dans la cartouche de déshydratation de type Nafion. La variation de masse du filtre de collection de la microbalance TEOM pendant les 6 minutes de collection représente la masse de poussières non volatiles collectées et permet de calculer la « *concentration en poussières non volatiles* ». Pendant les 6 minutes suivantes, la vanne 3 voies dirige l'air vers un filtre de purge refroidi à 4°C. Cette boucle de filtration piège les particules en suspension dans l'air échantillonné. L'air filtré est réinjecté en amont de la microbalance TEOM. Le filtre TEOM ne collectant plus de poussières, la variation de masse du filtre TEOM mesurée pendant les 6 minutes est causée par un ensemble de phénomènes physico-chimiques affectant les poussières collectées préalablement sur le filtre TEOM, dont le plus important est la perte des matières volatilisables. La concentration équivalente calculée à partir de cette variation de masse du filtre TEOM est généralement négative puisqu'elle correspond à une perte de masse due aux matières volatiles, cela permet donc de calculer la « *concentration en poussières volatiles* ». La concentration en poussières totales est alors égale à la concentration en poussières non volatiles moins la concentration en poussières volatiles (puisque celle-ci est négative).

II.4.2.7 Tables de collecte

La récolte des pluies nous permet de connaître la composition ionique (CI) ainsi que les niveaux d'activité (spectrométrie γ) dans les précipitations.

La méthode la plus classique pour échantillonner les précipitations consiste à utiliser des collecteurs d'eau de pluie. Un premier choix se fait sur le découvrement ou non du collecteur lors des précipitations pour étudier les dépôts humides ou totaux, voire secs par différence. Il s'agit ensuite de faire un choix concernant la période d'échantillonnage, la plus classique étant mensuelle ramenée à une analyse trimestrielle ([Baskaran et al., 1993](#) ; [Dueñas et al., 2002, 2005](#)) dans le cas des radionucléides alors que dans le cas des composés ioniques, la durée va de l'heure ([Raynor and Hayes, 1981](#)) à la semaine ([Hicks, 2005](#)). En complément, l'utilisation des pluviomètres à auget permet d'une part d'estimer l'intensité de l'évènement

pluvieux (Laakso et al., 2003) et d'autre part d'obtenir les hauteurs de précipitations. Ces différences de périodes d'échantillonnage sont liées aux différences de concentrations présentes dans l'atmosphère et aux techniques métrologiques disponibles. L'augmentation des surfaces de collecte de quelques cm² à plusieurs m² et une métrologie radioactive à très bas niveaux permet de réduire cette disparité entre les périodes de collecte des différents composés étudiés.

II.4.2.7.1 Description

Les 6 tables de collecte en inox sont situées sur le toit du laboratoire (15 m a.g.l.) (figures II-16), elles ont une surface totale de 6 m². Cette surface importante nous permet de récolter des volumes importants d'eau de pluie, nécessaires à l'analyse des radionucléides. Ces tables sont découvertes en permanence. Pour éviter l'influence des dépôts secs, elles sont nettoyées avec un chiffon et de l'eau ultrapure chaque jour. Les bidons de collecte sont ensuite rincés avec de l'eau ultrapure et remplacés sous les tables.



Figures II-16. Photos des tables de collecte installées aux Cézeaux.

II.4.2.7.2 Procédure de prélèvement

Les bidons de collecte sont vérifiés et les tables de collecte sont nettoyées chaque jour. En cas de précipitations, l'échantillon est récupéré et stocké dans deux conditionnements distincts. Le premier est un flacon de 30 mL nettoyé à l'eau ultrapure et conservé à -4°C. Cet échantillon est utilisé pour la quantification des composés ioniques. Le deuxième est une bouteille de la taille nécessaire (peut aller jusqu'à plusieurs bidons de 35L). Ces bouteilles sont lavées à l'eau du robinet. Une fois échantillonnées, les pluies sont stockées dans le laboratoire à température ambiante en attendant d'être évaporées à l'aide d'un bain de sable

chauffé. Ces échantillons sont traités différemment car ils seront analysés en spectrométrie γ : il n'y a pas de dégradation des niveaux d'activité à cause de la température et les niveaux d'activité sont nuls dans l'eau du robinet.

II.4.2.7.3 Bilan des blancs

De façon à connaître l'influence des tables de collecte sur nos échantillons, de l'eau ultrapure a été versée après le nettoyage. L'eau de rinçage a été analysée en chromatographie ionique (18 échantillons), le tableau II-17 présente les concentrations moyennes mesurées dans l'eau de rinçage.

| | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | Na^+ | NH_4^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} |
|------------|---------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|
| Moyenne | 183.1 | 154.9 | 129.1 | 6.6 | 142.0 | 75.8 | 90.9 | 18.3 | 204.7 |
| Ecart type | 101.1 | 166.6 | 64.7 | 5.0 | 75.8 | 99.9 | 52.4 | 9.9 | 123.7 |

Tableau II-17. Moyennes et écart types des concentrations des blancs. Les concentrations sont données en $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Les concentrations mesurées dans les blancs sont en moyenne 10 fois (4 à 18 suivant le composé) inférieurs aux concentrations mesurées, cela signifie que le rinçage est correct et que les variations observées sont significatives.

II.4.2.7.4 Influence du dépôt sec

Les tables de collecte sont découvertes ; elles sont donc sujettes à une contamination par dépôt sec dans les heures qui suivent le nettoyage et précèdent l'évènement pluvieux. Une étude du dépôt a été réalisée sur les pluviomètres. Les 6 pluviomètres ont été nettoyés avec le protocole habituel (eau ultrapure). Les échantillons sont obtenus en recueillant 1L d'eau ultrapure après l'avoir versée dans le pluviomètre. Un premier prélèvement a été réalisé à $t = 0$. Par la suite, des prélèvements ont été faits toutes les heures. La figure II-17 présente l'évolution de la concentration de l'eau prélevée sous les pluviomètres.

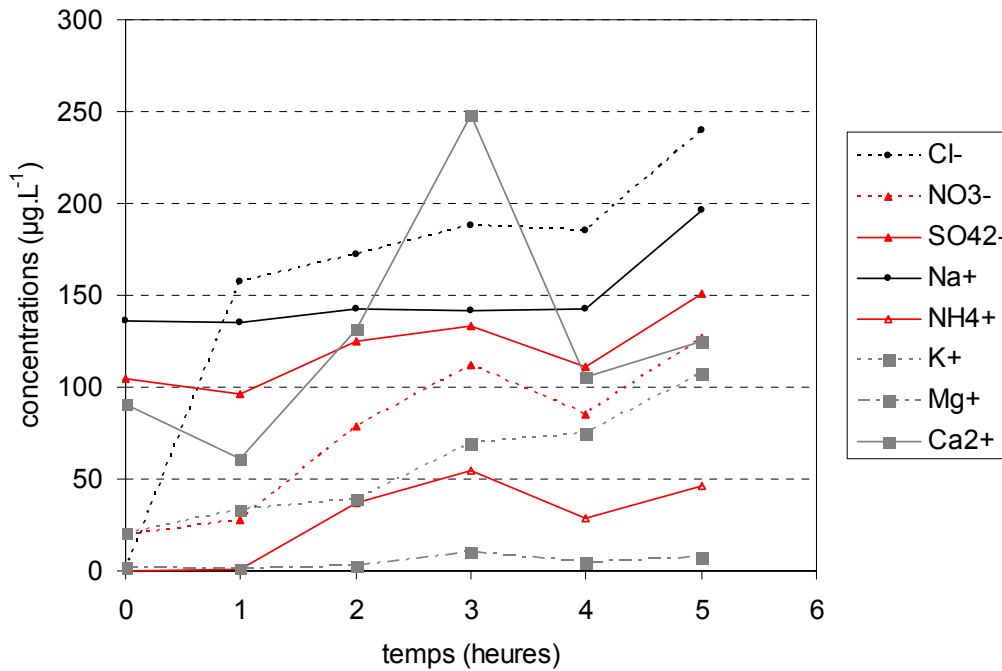


Figure II-17. Evolution du dépôt sec aux Cézeaux.

Nous pouvons constater une augmentation de tous les composés mais dans des proportions différentes. La comparaison avec la variabilité des blancs (tableau II-16) indique que les évolutions du dépôt sec ne sont pas significatives, excepté dans le cas du chlore. Ces premiers résultats indiquent que le dépôt sec, sur une période de quelques heures, contribue de façon négligeable au rabattement des composés par rapport au dépôt humide. De plus, compte tenu de la hauteur du toit (environ 15 m a.g.l.) par rapport au sol, la remise en suspension locale est supposée négligeable.

II.4.2.8 Impacteur à brouillard haut volume

Un impacteur à brouillard a été réalisé de façon à prélever de l'eau de nuage en grande quantité et en fonctionnement automatique.

Le collecteur d'eau de nuage est un impacteur un étage, composé d'une tête de prélèvement en inox (figure II-18), d'un bidon de collecte et de trois aspirateurs (figure II-19).

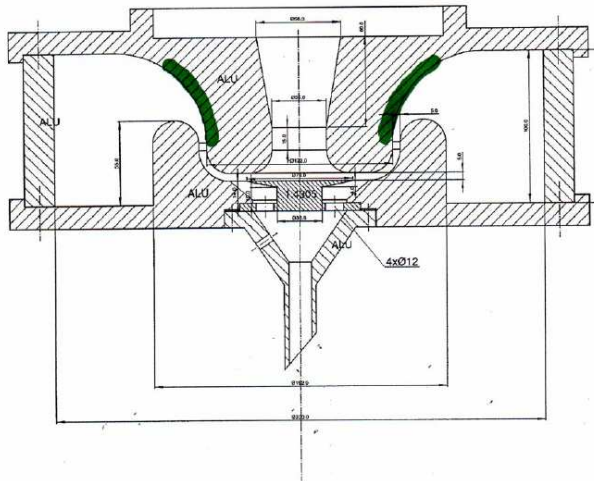


Figure II-18. Schéma de la tête de prélèvement.



Figure II-19. Photos de l'impacteur à brouillard automatique.

L'impaction se fait sur la zone verte (figure II-18). Il est asservi à la mesure du LWC (Liquid Water Content) par un Gerber (PVM100). Cela permet un fonctionnement automatique en fonction de la présence du nuage. Son diamètre de coupure est défini en fonction du nombre d'aspirateurs (tableau II-18).

| | Débit | Diamètre de coupure |
|-------------------|-------|---------------------|
| Un aspirateur | 130 | 7.8 |
| Deux aspirateurs | 234 | 5.9 |
| Trois aspirateurs | 320 | 4.9 |

Tableau II-18. Débit ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et diamètre de coupure (D_{50} , μm) en fonction du nombre d'aspirateurs connectés.

La distinction entre la phase liquide du nuage et la phase interstitielle est faite en fonction du diamètre des particules. Les particules ayant un diamètre supérieur à $5 \mu\text{m}$ sont considérées comme des gouttelettes de nuages tandis qu'un diamètre inférieur à $5 \mu\text{m}$ correspond à la phase interstitielle (Noone et al., 1992). Les diamètres de coupure de

Chapitre II – Instrumentation

l'impacteur nous permettent donc d'échantillonner la phase liquide du nuage sans prélever la phase interstitielle.

Caractérisation des propriétés chimiques de l'aérosol

Chapitre III. Caractérisation des propriétés chimiques de l'aérosol

III.1 Introduction : l'aérosol au puy de Dôme

L'aérosol est échantillonné au puy de Dôme depuis 2003. Différentes études ont été menées afin de connaître ses propriétés microphysiques ainsi que ses caractéristiques chimiques. [Venzac et al. \(2008\)](#) a mis en évidence les variations journalières et saisonnières du nombre des particules. La concentration en nombre est plus importante durant l'été et minimum en hiver. Les maxima journaliers sont observés entre 12 :00 UTC et 18 :00 UTC et les minima entre 00 :00 UTC et 06 :00 UTC. Les variations journalières varient en fonction des saisons. Ainsi, pendant la journée, les concentrations varient entre 2500 et 3500 $\#.\text{cm}^{-3}$ et entre 700 et 1400 $\#.\text{cm}^{-3}$ en hiver. Durant la nuit, le nombre de particules est compris entre 1700 et 2200 $\#.\text{cm}^{-3}$ l'été et entre 600 et 800 $\#.\text{cm}^{-3}$ l'hiver. Les propriétés chimiques ont également été étudiées par [Sellegri et al. \(2003\)](#) et [Pio et al. \(2007\)](#). [Sellegri et al. \(2003\)](#) ont réalisé une étude sur l'aérosol hivernal. Ils ont montré que les particules atteignant le puy de Dôme pouvaient être classées suivant leur concentration et leur distribution en taille, en mettant en place une classification à trois niveaux « background », anthropique et pollué ; ayant une influence minérale ou non. Les concentrations correspondantes à ces classes sont de $2.7 \pm 0.6 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$, $5.3 \pm 0.6 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ et de 15 à 22 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ respectivement. Selon [Sellegri et al. \(2003\)](#), la distribution en taille présente généralement deux modes d'accumulation centrés sur $0.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ et $0.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ et un mode supermicronique centré à $2 \pm 1 \mu\text{m}$. L'aérosol est principalement constitué par des espèces inorganiques (25 à 70 % de la masse totale) et par de la matière carbonée (15 à 60 % de la masse totale). Les carboxylates et les poussières minérales représentent moins de 4%, sauf dans le cas des épisodes de poussières sahariens où elles peuvent représenter jusqu'à 26 % de la masse totale. L'étude menée par [Pio et al. \(2007\)](#) dans le cadre du projet CARBOSOL a mis en évidence une évolution saisonnière des composés ioniques et carbonés (OC et EC) avec un maximum en été et un minimum en hiver. Le carbone organique (OC) est principalement constitué de carbone organique soluble (WSOC), la fraction soluble pouvant atteindre 80 % de l'OC total.

Dans le cadre de cette thèse, la caractérisation chimique des particules au puy de Dôme a été initiée au printemps 2003. Depuis 2003, d'autres préleveurs ont été mis en place

afin de connaître les différents constituants de l'aérosol. Dans la suite du chapitre, les résultats issus des prélèvements de la phase aérosol seront présentés puis discutés. Le tableau III-1 ci-dessous résume les périodes de fonctionnement des appareils qui ont été utilisés dans le but de mieux connaître les propriétés chimiques de l'aérosol.

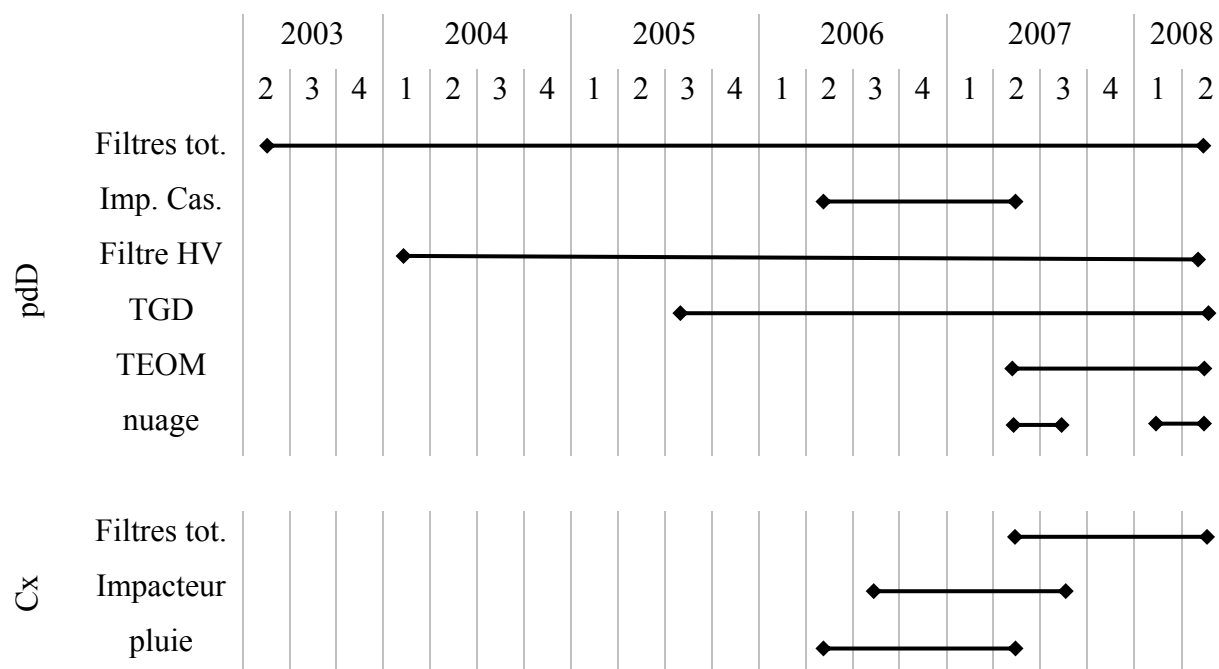


Tableau III-1. Récapitulatif du fonctionnement des instruments au puy de Dôme (pdD) et aux Cézeaux (Cx).

Il est important de noter que les concentrations ou niveaux d'activité, discutés dans la suite du manuscrit, ont été corrigés par rapport à la pression atmosphérique.

III.2. Variations de la masse totale de l'aérosol au puy de Dôme

La masse totale de l'aérosol est étudiée par le biais de deux méthodes : une mesure gravimétrique en continue (TEOM) et une pesée des supports d'impaction avant et après échantillonnage.

III.2.1 Gravimétrie

La figure III-1 représente les moyennes mensuelles de la concentration massique totale de l'aérosol au puy de Dôme.

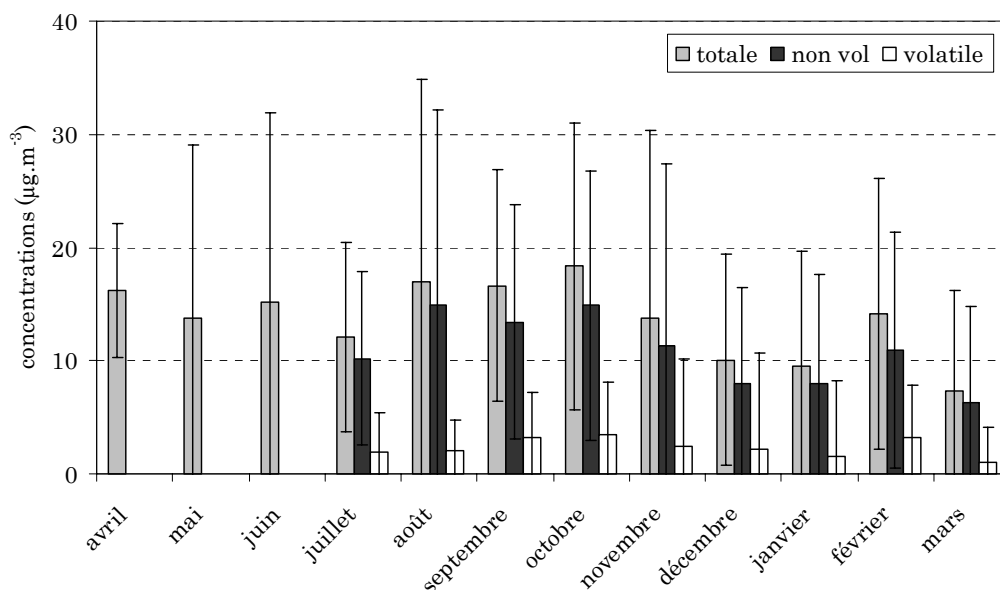


Figure III-1. Concentration mensuelle et écart type de la masse d'aérosol (masse totale en gris clair, masse non volatile en gris foncé et masse volatile en blanc) au puy de Dôme d'avril 2007 à mai 2008.

Nous constatons une évolution saisonnière de la masse de l'aérosol. Il semble qu'il y ait un maximum pendant la saison chaude et un minimum en hiver pour la masse totale et la concentration non volatile. Dans le cas de la fraction volatile, la concentration maximum se trouve en octobre et correspond alors à une fraction proche de 20% de la masse totale. La concentration minimum (qui représente 13% de la masse totale) se trouve durant les mois hivernaux et au mois de mars, comme les masses totale et non volatile. L'évolution saisonnière des concentrations observée peut résulter de la variation de la hauteur de la couche limite, et d'une variation saisonnière des sources, ou des puits de particules. En hiver, la couche limite a sa hauteur minimale, les particules émises n'atteignent pas le sommet du puy de Dôme. D'autre part, des travaux tels que ceux de [Sunder Raman and Hopke \(2007\)](#) montrent qu'aux Etats Unis, les sources de SO_4^{2-} et OC sont plus importantes en été par rapport à l'hiver. Même si cette étude n'est peut être pas applicable dans toutes les régions d'Europe, ils ont mis en évidence un comportement saisonnier des sources. Nous approfondirons cette discussion en identifiant les espèces chimiques responsables de la variation saisonnière (influence de la variabilité saisonnière des sources) (section III.3.1.2) et en comparant les mesures du puy de Dôme aux mesures de sites en couche limite (influence de la dynamique de l'atmosphère) (section III.6.1).

La figure III-2 présente l'évolution journalière de la masse totale des particules en fonction de la saison.

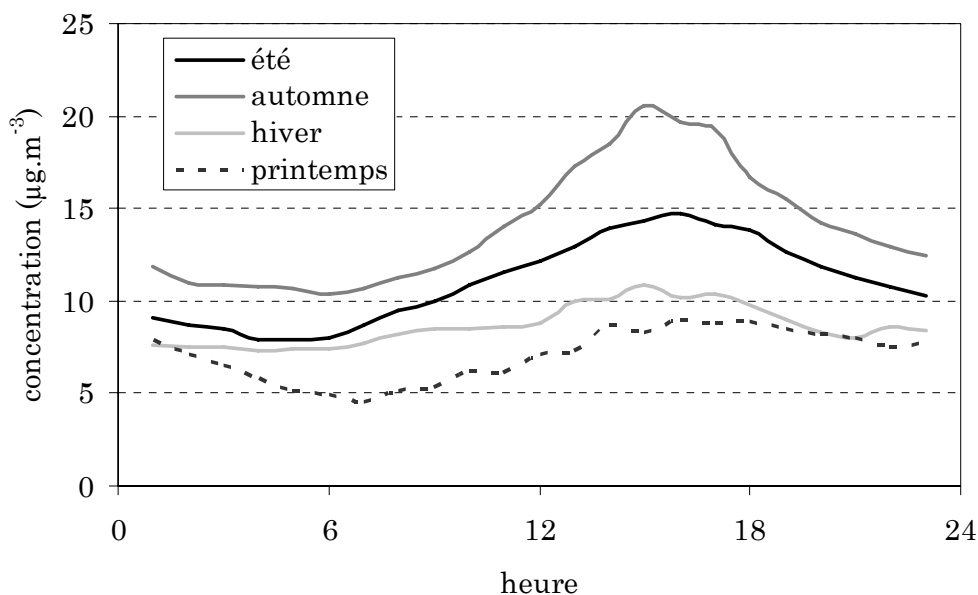


Figure III-2. Evolution journalière (médiane glissante sur 3 heures) de la concentration massique des particules en fonction de la saison au puy de Dôme.

Quelle que soit la saison considérée, les concentrations sont les plus faibles entre 22H UTC et 06H UTC. Entre 6H UTC et 14H UTC, nous pouvons observer une augmentation dont l'intensité varie suivant la saison. L'augmentation la plus faible est constatée en hiver et la plus importante en automne. Ceci peut à nouveau provenir d'une évolution des sources au cours de la journée, puisque les sources photochimiques ainsi que les activités anthropiques sont plus importantes le jour. Nous étudierons le rôle du transport vertical en fonction de la saison dans la section III.6.1.

Dans le but de comprendre ce qui est inclus dans les termes volatile/non volatile du TEOM, nous avons comparé de juin 2007 à mars 2008, les concentrations en masse volatile et non volatile mesurées par le TEOM, ainsi que la masse totale avec les concentrations des différents composés ioniques et carbonés. Le chlore et le sodium ont été regroupés sous le nom « sea salt » et le magnésium et le calcium ont été regroupés sous le terme « minéraux ». Les fractions du TEOM ont été représentées en fonction des concentrations des différents composés, les coefficients de corrélation de la droite $TEOM = a \times comp. + b$ sont résumés dans le tableau III-2.

| | OC | EC | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Sea salt | minéraux |
|--------------|-------|-------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------|----------|----------|
| Volatile | -0.42 | -0.20 | -0.02 | -0.50 | -0.26 | -0.39 | 0.18 | -0.37 |
| Non volatile | 0.27 | 0.10 | 0.13 | 0.33 | 0.22 | 0.36 | -0.09 | 0.16 |
| Totale | 0.34 | 0.09 | 0.10 | 0.40 | 0.25 | 0.40 | 0.36 | 0.23 |

Tableau III-2. Coefficients de corrélation entre les concentrations en masse volatile, non volatile et totale mesurées par le TEOM et les composés ioniques et carbonés au puy de Dôme. Les corrélations significatives sont représentées en rouge (entre 95 et 99% de confiance).

Nous pouvons constater que la concentration en masse volatile est corrélée avec le carbone organique et avec le sulfate. Cela signifie que la fraction volatile de l'aérosol a une forte composante d'origine anthropique, ne provenant pas de processus de combustion puisqu'il n'y a pas de corrélation avec l'EC. Nous avons également observé une bonne corrélation avec la concentration des composés organiques secondaires (voir calcul à la section III.3.2.1) ($R = 0.46$, statistiquement significatif à plus de 99% de confiance). Ces différentes corrélations tendraient à situer la fraction volatile de l'aérosol sur le mode submicronique. Nous remarquons également qu'en ce qui concerne la fraction non volatile, la meilleure corrélation est obtenue pour le potassium, indiquant une forte contribution des sources de combustion.

III.2.2 Distributions granulométriques

La masse totale a également pu être étudiée grâce à la pesée des supports d'impaction de l'impacteur en cascade, échantillonnés pendant un an. Cette mesure a l'avantage de nous renseigner sur la distribution en taille de la masse totale. La masse pesée a été sommée d'une part entre tous les étages et d'autre part en distinguant les étages submicroniques et les supermicroniques (figure III-3).

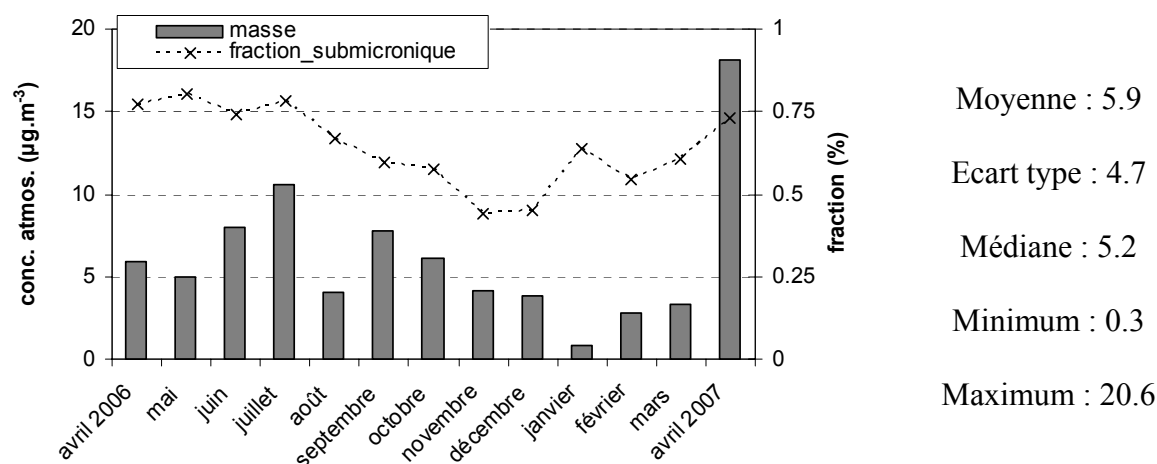


Figure III-3. Evolution temporelle (moyenne mensuelle et écart type) et paramètres statistiques de la masse d'aérosol ($\mu\text{g.m}^{-3}$) au puy de Dôme d'avril 2006 à avril 2007.

Sur les variations de la masse totale, nous pouvons noter une augmentation en été et une diminution en hiver, en accord avec la variation observée avec le TEOM (section III.2.1). Le rapport de la masse totale JJA/DJF est égal à 3.5. Les variations observées sont significatives puisqu'elles dépassent la moyenne plus (ou moins) un écart type. Lorsque la ségrégation en taille est appliquée, nous pouvons constater que la fraction de particules submicroniques par rapport à la masse totale est également minimum en hiver par rapport à l'été. En hiver, les particules sont donc moins concentrées, et de diamètre plus large qu'en été.

III.2.3 Discussion

Ces variations saisonnières sont opposées à celles qui peuvent être observées dans des stations situées en couche limite (Mészáros et al., 1997; Sheng et al., 2005 ; So et al., 2007; Gupta et al., 2007; Kim et al., 2007) où un maximum est observé en hiver et un minimum en été. Cependant, des variations saisonnières similaires aux nôtres ont été observées sur d'autres sites d'altitudes comme au Jungfraujoch (3454 m a.s.l.), Suisse (Baltensperger et al., 1991) et à Manali (2050 m a.s.l.), Inde (Gajananda et al., 2005). Une saisonnalité a été observée également sur la concentration en nombre des particules (Venzac et al., 2008) avec une concentration en nombre l'été 4 fois plus grande que celle l'hiver.

Le tableau III-3 présente les concentrations moyennes, pour 4 échantillons, des différentes fractions de l'aérosol pour le TEOM et la masse pesée dans l'impacteur dékati. Ces données ont été récoltées pendant le mois de mars 2007, sur le site d'Opme.

| | TEOM | | | Impacteur |
|-------------|--------|--------------|----------|-----------|
| | totale | Non volatile | Volatile | |
| Opme_070317 | 57.91 | 39.49 | 18.42 | 24.99 |
| Opme_070318 | 11.90 | 7.21 | 4.68 | 12.02 |
| Opme_070319 | 7.34 | 5.18 | 2.17 | 5.38 |
| Opme_070320 | 8.08 | 7.33 | 0.74 | 3.62 |

Tableau III-3. Moyenne de la masse d'aérosols ($\mu\text{g.m}^{-3}$) pour les différentes composantes.

Pour le premier échantillon, avec de fortes concentrations, la comparaison des deux méthodes montre des concentrations enregistrées par le TEOM deux fois plus importantes que celles mesurées par gravimétrie sur l'impacteur en cascade. L'évènement de pollution échantillonné dans ce cas pourrait être constitué principalement de composés volatiles et donc qui se seraient volatilisés lors du passage à travers l'impacteur en cascade. Pour les trois derniers échantillons, qui présentent des niveaux de concentrations habituels de la couche limite, la masse enregistrée par le TEOM et celle mesurée dans l'impacteur sont du même ordre de grandeur. Selon [Hering et al. \(1997\)](#), les artefacts négatifs dus à la volatilisation des composés semi-volatiles dans l'impacteur en cascade et les pertes sur les parois de l'impacteur sont généralement inférieurs à 4%. Nos résultats montrent que les deux appareils mesurent la même masse d'aérosol lorsque la concentration volatile reste faible. Ceci pourrait expliquer les légères différences de variabilité saisonnière entre la masse totale mesurée par TEOM et celle mesurée par pesée de support d'impaction.

Dans la suite du chapitre, nous allons étudier les contributions de chaque espèce analysée afin d'apporter des informations supplémentaires sur les sources qui sont la cause de la variabilité saisonnière.

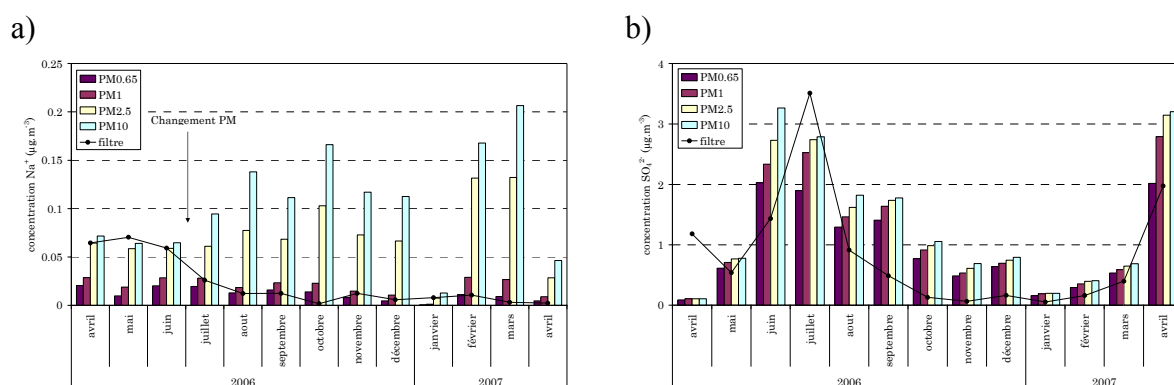
III.3 Variations de la composition chimique

III.3.1 Composition en espèces ioniques

La concentration des composés ioniques a été mesurée pour les filtres totaux et l'impacteur en cascade. Les deux méthodes renseignent sur la même fraction de l'aérosol avec une bonne statistique pour les filtres totaux puisque nous avons 5 ans de mesures au puy de Dôme et une information sur la taille des particules avec l'année de mesure réalisée avec l'impacteur.

III.3.1.1 Cohérence de la base de données

Les figures III-4 présentent les concentrations en Na^+ et SO_4^{2-} mesurées sur l'impacteur (les histogrammes) et sur les filtres (la courbe). La comparaison des deux méthodes de prélèvements confirme la présence d'une tête de prélèvement avec un diamètre de coupure à $10\ \mu\text{m}$ d'avril 2003 à juillet 2006 et d'un diamètre de coupure à $1\ \mu\text{m}$ à partir de juillet 2006. Ce changement de coupure provient d'un changement de la configuration du système d'échantillonnage (déménagement du chalet de l'observatoire vers le shelter situé dans l'enceinte TDF).



Figures III-4. Concentrations de Na^+ (a) et SO_4^{2-} (b) au puy de Dôme entre avril 2006 et avril 2007.

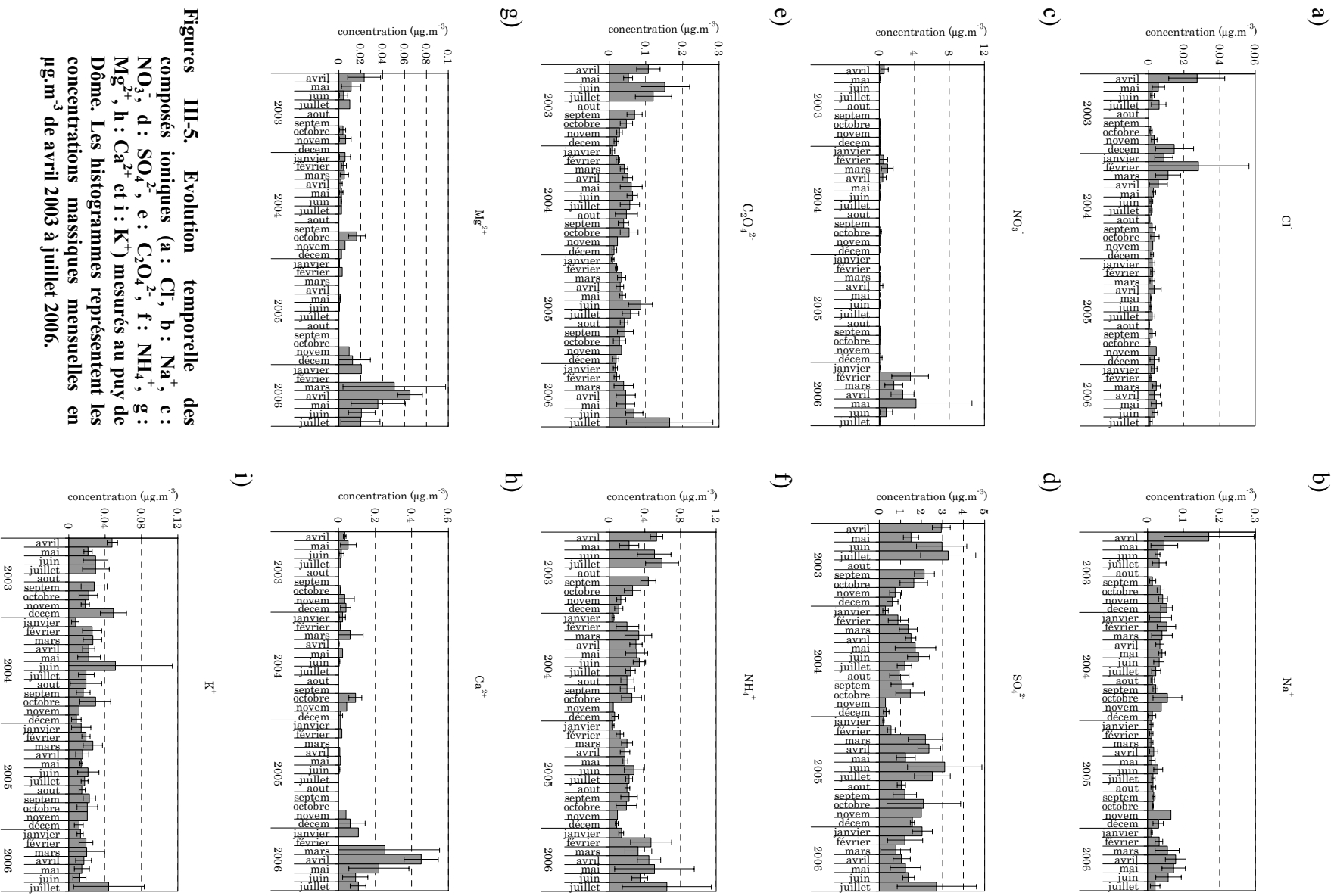
Dans la suite du manuscrit, les particules échantillonnées sur les filtres totaux entre 2003 et 2006 sont assimilées à des PM_{10} tandis qu'à partir de 2006, elles sont considérées comme des PM_1 .

III.3.1.2 Variation saisonnière mesurée sur filtres

L'évolution des composés ioniques a été mesurée sur deux sites : le puy de Dôme et les Cézeaux.

III.3.1.2.a Puy de Dôme

Les figures III-5 représentent les concentrations mensuelles des composés ioniques sur les filtres totaux au puy de Dôme.



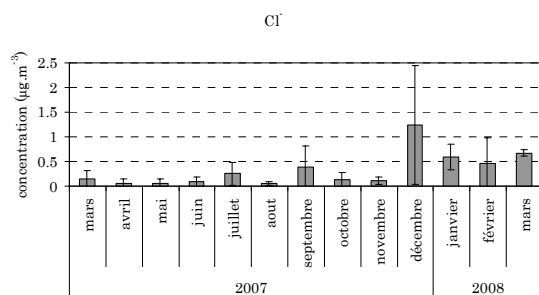
Chapitre III - Composition de l'aérosol

Nous pouvons observer des variations saisonnières pour le sulfate, l'oxalate et l'ammonium avec un maximum en été ($1.9 \mu\text{g.m}^{-3}$, $0.08 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $0.3 \mu\text{g.m}^{-3}$ resp.) et un minimum en hiver ($0.7 \mu\text{g.m}^{-3}$, $0.02 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $0.1 \mu\text{g.m}^{-3}$ resp.). Nos concentrations en sulfate et ammonium sont du même ordre de grandeur que celles mesurées au Jungfraujoch, Suisse (Cozic et al., 2007). Le potassium a également un comportement saisonnier, peu marqué, avec un maximum au printemps ($0.06 \mu\text{g.m}^{-3}$) et un minimum l'hiver ($0.02 \mu\text{g.m}^{-3}$). Ces variations suivent celles observées pour la masse totale. Durant l'hiver 2005/2006, nous n'observons pas de minimum, cela correspond aussi à l'hiver pendant lequel nous avons mesuré les concentrations les plus hautes en ammonium ($0.2 \mu\text{g.m}^{-3}$: deux fois plus importante que la moyenne hivernale). Dans le cas des autres composés, il n'y a pas de comportement saisonnier marqué. Cela nous permet de dire que les variations saisonnières de la masse totale sont principalement influencées par le sulfate, l'ammonium, l'oxalate et le potassium (par ordre de concentration massique décroissante).

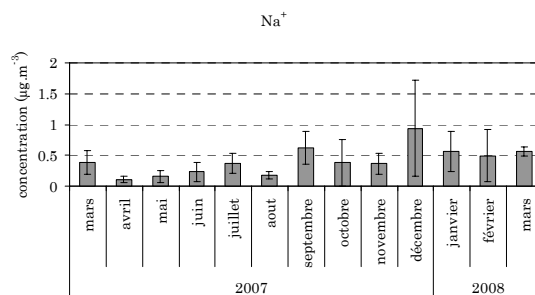
III.3.1.2.b Cézeaux

Les figures III-6 représentent les concentrations mensuelles des composés ioniques sur les filtres totaux aux Cézeaux.

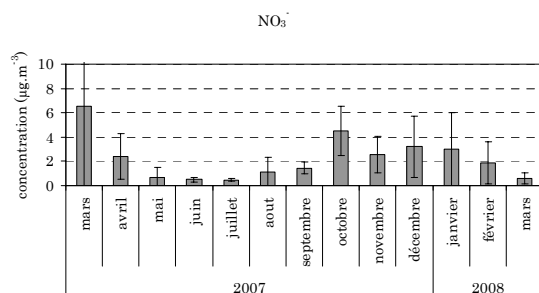
a)



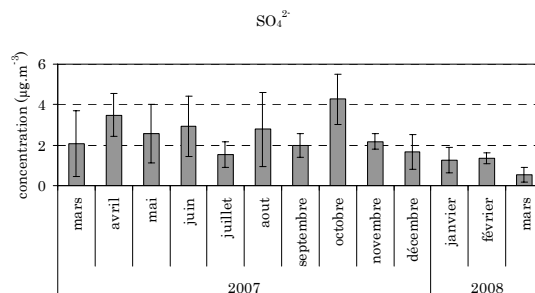
b)

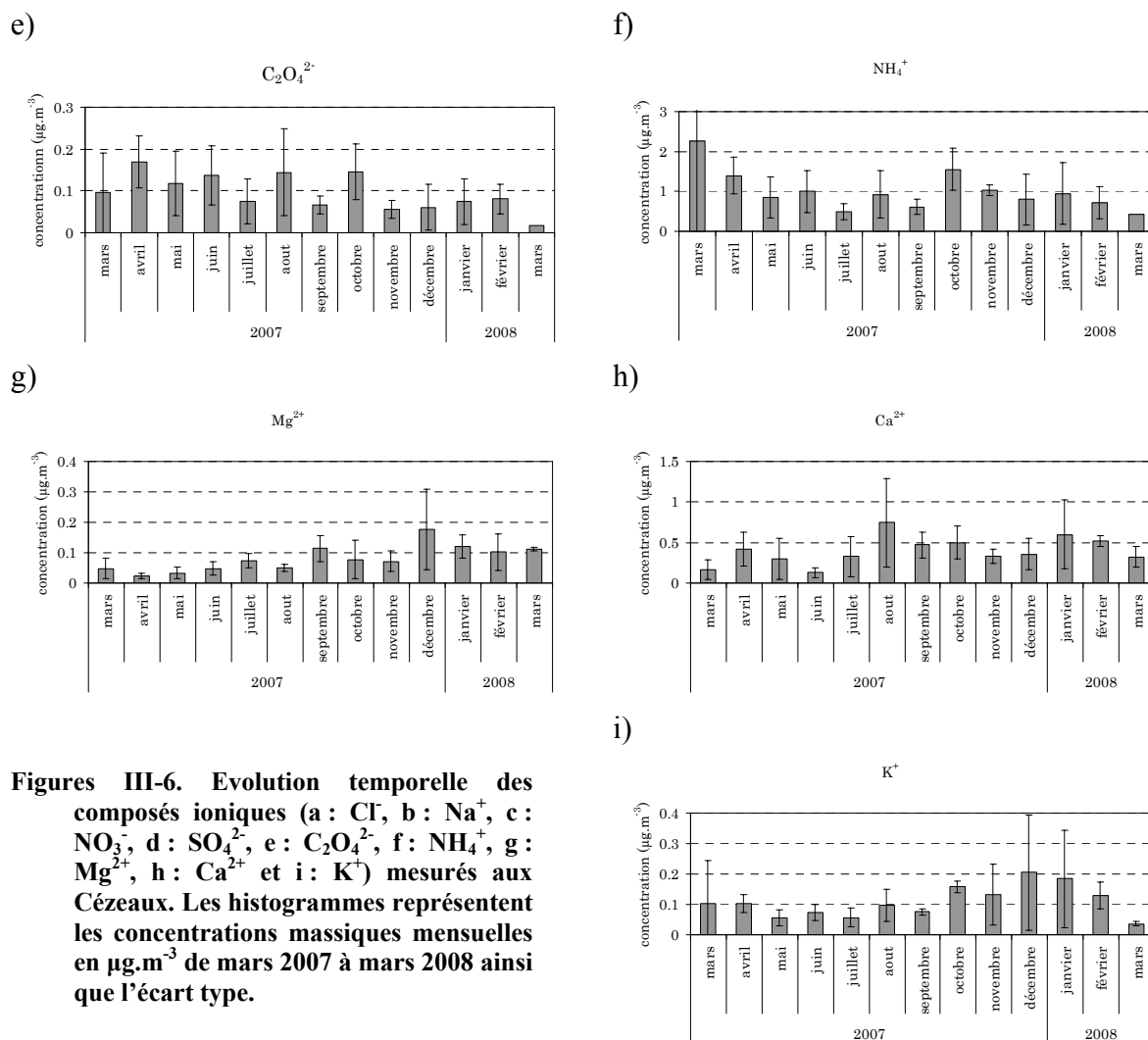


c)



d)



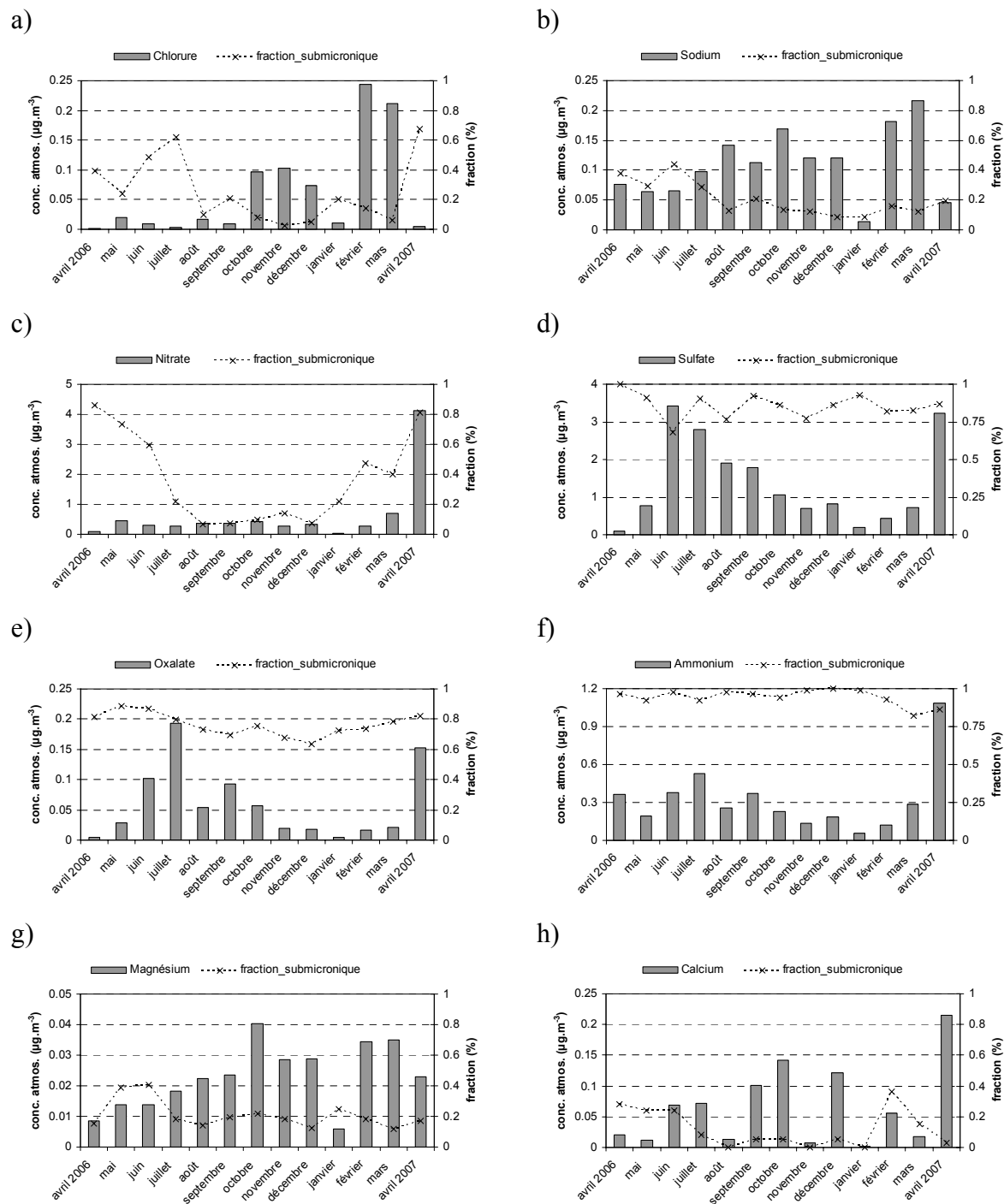


En accord avec la littérature mentionnée section III.2.3, nous pouvons observer des variations saisonnières avec un maximum en hiver pour le nitrate et le potassium (2.7 µg.m⁻³ et 0.2 µg.m⁻³ resp.) et un minimum en été (0.7 µg.m⁻³ et 0.08 µg.m⁻³ resp.). Les concentrations en nitrate, sulfate et ammonium sont du même ordre de grandeur que celles mesurées au Vénézuéla (Morales et al., 1998). A nouveau, les sources de ces composés peuvent être maximales en hiver, mais aussi une épaisseur moindre de la couche limite en cette saison pourrait concentrer ces espèces si elles étaient émises en surface avec la même intensité. Dans le cas des sels marins, nous pouvons observer des concentrations également supérieures durant l'hiver mais pas de cycle marqué. Cela peut être dû soit à une plus grande proportion de masses d'air marines soit à l'influence du salage des routes. Dans la mesure où la proportion de masses d'air marine varie peu suivant les saisons, l'augmentation observée l'hiver doit être probablement due au salage des routes. Pour les autres composés, les

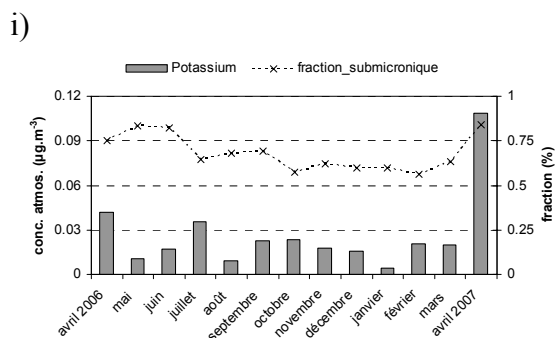
variations temporelles sont plus complexes et nous ne pouvons pas mettre en évidence de comportement saisonnier marqué.

III.3.1.3 Distributions granulométriques (impacteur)

Les concentrations des composés ioniques (Cl^- , Na^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et K^+), prélevés avec le LPI au puy de Dôme, sont présentées sur les figures III-7.



Figures III-7. Evolution temporelle des composés ioniques (a : Cl^- , b : Na^+ , c : NO_3^- , d : SO_4^{2-} , e : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, f : NH_4^+ , g : Mg^{2+} , h : Ca^{2+} et i : K^+) mesurés au puy de Dôme avec l'impacteur en cascade. Les histogrammes (axes de gauche) sont les concentrations massiques totales en $\mu\text{g.m}^{-3}$ tandis que la courbe (axes de droite) représente la fraction du mode submicronique (en %).

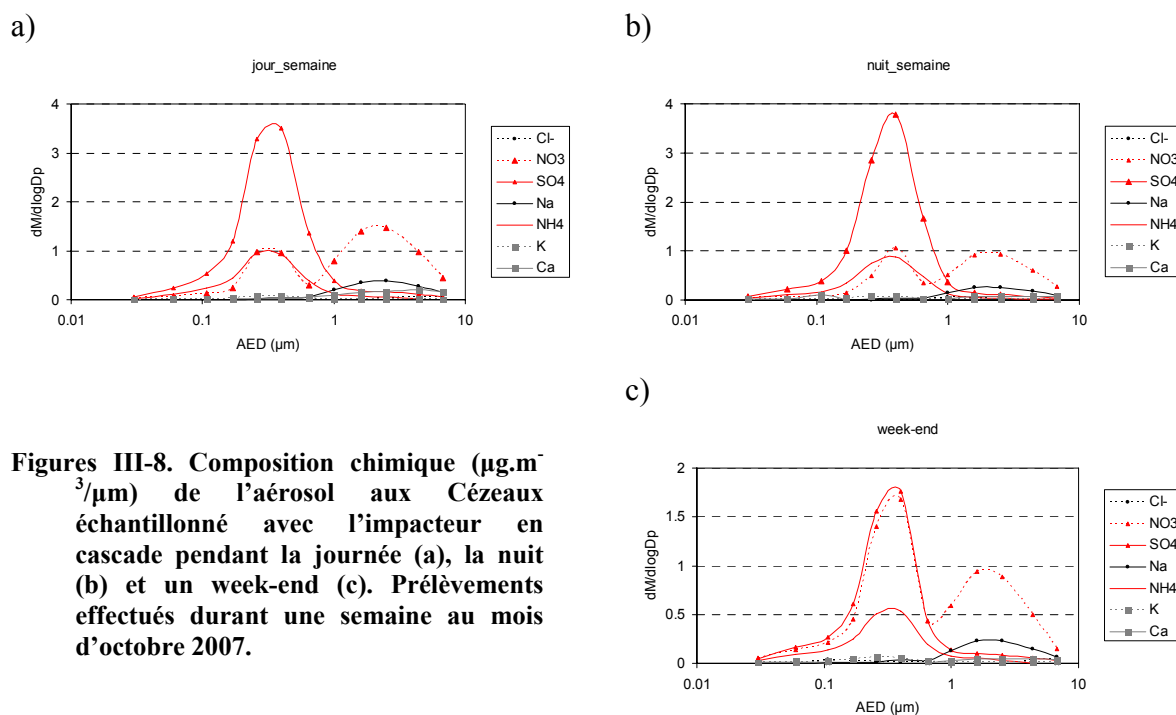


Comme pour la masse totale (§ II.2.2.2.), et en accord avec les observations sur filtre, nous observons un maximum en été et un minimum en hiver dans le cas des composés anthropiques (SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et NH_4^+). Ce comportement saisonnier n'est pas toujours observé dans les stations de mesures au sol (Mészáros et al., 1997). Les variations saisonnières des composés anthropiques ont déjà été observées au Sonnblick (3106 m a.s.l.), Autriche (Kasper and Puxbaum, 1998) et au Jungfraujoch (3580 m a.s.l.), Suisse (Cozic et al., 2007) avec la même tendance. Cependant, nos concentrations mesurées sont supérieures à celles mesurées par Cozic et al. (2007). Une variation saisonnière inverse (maximum durant l'hiver) est observée pour les composés marins (Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}). Les concentrations maxima en sels de mer durant l'hiver ont déjà été observées par Jaffe et al. (2005), ils attribuent ce maximum à des vitesses de vents plus importantes en hiver (observations faites sur un site de bord de mer et trois sites localisés à environ 160 km de l'océan). Cette variation n'était pas observée sur les filtres totaux du puy de Dôme, peut être à cause d'une distance trop importante entre l'océan et le site. Nos concentrations sont, en moyenne, environ 10 et 2 à 4 fois supérieures à celles mesurées par Cozic et al. (2007) pour les sels de mer et les composés anthropiques respectivement. Pour les sels de mer, les valeurs plus importantes dans notre cas pourraient être dues à une plus courte distance entre le site de mesure et l'Océan Atlantique par rapport au site du Jungfraujoch. Pour les composés anthropiques, les concentrations supérieures au pdD peuvent être dues à une altitude moins élevée, et donc à une fréquence plus importante du site dans la couche limite.

Un comportement saisonnier est clairement observé pour la fraction submicronique du nitrate avec une contribution plus importante du mode grossier en automne et un mode submicronique plus présent au printemps. Le nitrate est issu principalement de sources anthropiques. De plus, c'est un composé connu pour sa volatilité importante comparé au sulfate et à l'ammonium. La réaction de HNO_3 avec les sels de mer a été mise en évidence

dans différentes publications (Robbins et al., 1959; Martens et al., 1973; Harrison and Pio, 1983; Hillamo et al., 1993; Pakkanen et al., 1996; Plate and Schulz, 1997; Vignati et al., 2001, Sørensen et al., 2005). Cette réaction provoque une perte d'ions chlorure par rapport au rapport Cl^-/Na^+ dans la composition de l'eau de mer. La combinaison entre une forte concentration de sels de mer et une forte concentration de nitrate engendrerait donc une fraction majoritaire dans le mode supermicronique, ce qui expliquerait le pic de la fraction supermicronique en automne.

La distribution en taille de l'aérosol a également été mesurée aux Cézeaux pendant une semaine en octobre 2007. Les figures III-8 représentent la composition moyenne de l'aérosol aux Cézeaux le jour (08:00 à 18:00, heure locale) et la nuit (18:00 à 08:00, HL) en semaine ainsi que le week-end. Le week-end est traité séparément de façon à mettre en évidence un comportement différent de l'activité humaine.



La distribution de l'aérosol ainsi que sa composition chimique sont les mêmes durant la semaine malgré un changement d'origine de masse d'air d'un secteur Est vers un secteur Sud puis Nord. La distribution est bimodale avec un mode d'accumulation constitué principalement de nitrate, sulfate et ammonium et un mode grossier composé de nitrate et sodium. Aucune différence de composition n'est observée entre les échantillons de jour et

ceux de nuit. Ce résultat est surprenant, nous pensions observer des concentrations plus faibles la nuit en raison d'une plus faible activité sur le site de mesure. Pendant le week-end, nous observons des concentrations deux fois plus faibles pour le sulfate et l'ammonium sur le mode d'accumulation mais deux fois plus élevées pour le nitrate. Des concentrations plus importantes durant les jours de travail par rapport au week-end ont déjà été observées dans la région de Basel, Suisse (Röösli et al., 2001). Les concentrations plus faibles du sulfate et ammonium peuvent être interprétées comme une diminution des activités humaines sur le site tandis que l'augmentation des concentrations du nitrate peut être due à des températures plus faibles le week-end (maximum de 9°C) par rapport à la semaine (maximum de 22°C). Sur le mode grossier, les concentrations en nitrate et sodium restent inchangées.

III.3.2 Composition en espèces organiques

Les espèces organiques ont été mesurées par le biais de deux méthodes distinctes et deux supports d'échantillonnage. Les fractions de EC/OC ont été mesurées sur les filtres totaux et le levoglucosane a été quantifié au puy de Dôme sur les filtres haut volume.

III.3.2.1 Mesure de EC et OC

Les fractions de EC et OC ont été déterminées sur les filtres totaux utilisés au puy de Dôme et aux Cézeaux.

III.3.2.1.a Puy de Dôme

La figure III-9 présente les concentrations moyennes mensuelles des fractions EC et OC de juin 2003 à mars 2008 au puy de Dôme. Le rapport OC/EC est également représenté sur le graphique.

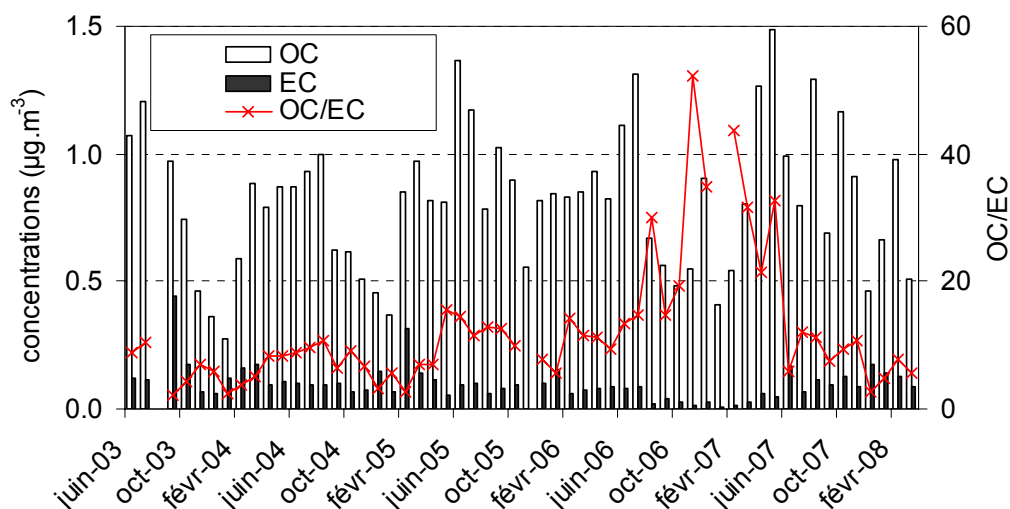


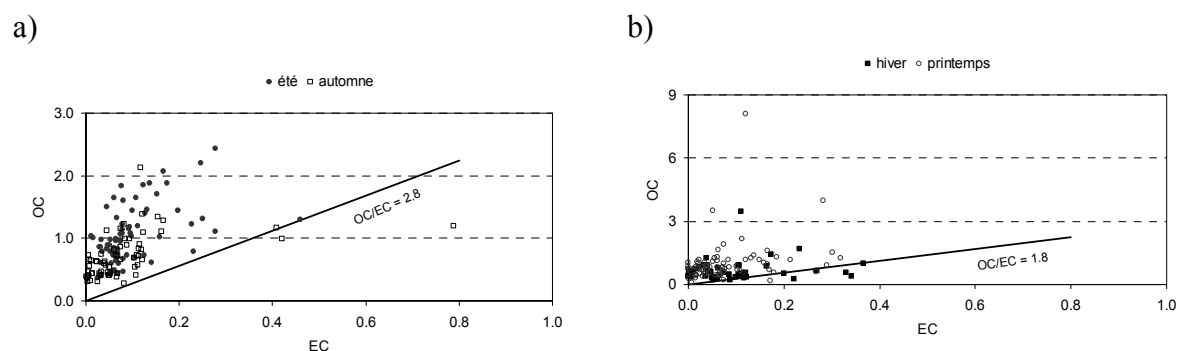
Figure III-9. Concentrations mensuelles de l'EC et OC ainsi que le rapport OC/EC de juin 2003 à mars 2008 au puy de Dôme.

La concentration d'OC présente des variations saisonnières avec un maximum l'été ($1 \mu\text{g.m}^{-3}$) et un minimum l'hiver ($0.6 \mu\text{g.m}^{-3}$), en accord avec les variations saisonnières observées sur les composés anthropiques ioniques et la masse totale pesée. Des variations similaires ont été observées au Schauinsland, Allemagne (1205 m a.s.l.) et au Sonnblick, Autriche (3106 m a.s.l.) (Pio et al., 2007) avec des concentrations l'été 2 à 3 fois supérieures à celles de l'hiver. Les concentrations en OC sont inférieures à celles qui ont été mesurées sur des sites « propres » comme Streithofen, Autriche avec $4.4 \mu\text{gC.m}^{-3}$ (Puxbaum et al., 2004) et Melpitz, Allemagne avec $4.2 \mu\text{gC.m}^{-3}$ (Carvalho et al., 2006). En ce qui concerne l'EC, ses concentrations ne montrent pas de variations saisonnières (concentration moyenne de $0.10 \mu\text{gC.m}^{-3}$), ce qui n'est pas en accord avec Pio et al. (2007) et ce qui a été observé au Jungfraujoch, Suisse (3580 m a.s.l.) (Cozic et al., 2007). La concentration moyenne de EC est de $0.1 \mu\text{g.m}^{-3}$. Elle est inférieure à celles qui ont été mesurées à Streithofen, Autriche avec $2.0 \mu\text{gC.m}^{-3}$ (Puxbaum et al., 2004) et à Melpitz, Allemagne avec $1.6 \mu\text{gC.m}^{-3}$ (Carvalho et al., 2006).

Concernant le rapport OC/EC, il se trouve compris entre 4 et 20 au cours de l'année. Il est élevé quand on le compare aux autres stations de couche limite où les rapports sont généralement compris entre 1 et 12 (Carvalho et al., 2006). Nous pouvons remarquer des valeurs particulièrement hautes (supérieures à 30) pour l'automne 2006 et l'hiver 2006/2007. Cela pourrait provenir d'un changement instrumental. Le four a été changé pour les

échantillons d'août 2006 à mai 2007 puis réajusté pour les analyses des échantillons collectés après mai 2007. Le rapport OC/EC est plus important en été (en moyenne de 12) par rapport à l'hiver (en moyenne de 7). Nous avons pu le comparer avec le rapport OC/EC déterminé dans le cadre du projet CARBOSOL pour la station du puy de Dôme, et qui est de 10.6 en été et de 5.6 en hiver (Pio et al., 2007), ce qui est cohérent avec nos mesures. Ce rapport est également équivalent à celui qui a été mesuré à Mace Head, Irlande (10.8) en début d'automne (Castro et al., 1999). L'augmentation du rapport OC/EC durant l'été a déjà été constatée en zone urbaine et rurale (Castro et al., 1999) et sur des sites d'altitudes (Pio et al., 2007). Elle est généralement attribuée à une augmentation de la formation de carbone organique secondaire l'été à cause de l'activité photochimique plus importante qui favorise la conversion gaz-particule des VOCs.

Les figures III-10 représentent la concentration de OC en fonction de celle de l'EC pour les différentes saisons ainsi que la droite $(OC/EC)_{min}$. La droite $(OC/EC)_{min}$ est définie par le rapport OC/EC le plus faible, ainsi, le rapport est principalement constitué de composés carbonés primaires. L'été et l'automne ont été regroupés car les fractions OC et EC présentent un comportement similaire, de même pour l'hiver et le printemps.



Figures III-10. Concentrations ($\mu\text{gC.m}^{-3}$) de OC en fonction du EC pour a) l'été et l'automne et b) l'hiver et le printemps.

Pour l'été et l'automne (figure III-10.a), nous observons un rapport OC/EC minimum de 2.8 tandis que pour l'hiver et le printemps (figure III-10.b), il est de 1.8. Ces valeurs sont hautes comparées à celles obtenues au Schauinsland, Allemagne (1205 m a.s.l.) et au Sonnblick, Autriche (3106 m a.s.l.) (Pio et al., 2007) qui étaient de 1.1. Les valeurs plus importantes du rapport $(OC/EC)_{min}$ observées pendant l'été et l'automne (2.8) comparées au printemps et à l'hiver (1.8) pourraient être attribuées à une plus grande importance des feux

de biomasse. En effet, différentes études (Cachier et al., 1989 ; Castro et al., 1997 ; Cabada et al., 2002 ; Park et al., 2003 ; Cao et al., 2005 ; Yang et al., 2005) ont montré que les feux de biomasse présentaient un rapport (OC/EC) plus important que les autres types de combustion. La quantité de carbone organique secondaire présent dans l'aérosol a déjà été estimée (Castro et al., 1999 ; Kim et al., 2000 ; Lin and Tai, 2001 ; Turpin and Lim, 2001 ; Park et al., 2001 ; Brown et al., 2002 ; Fan et al., 2004 ; He et al., 2004 ; Na et al., 2004 ; Russel and Allen, 2004 ; Yu et al., 2004 ; Carvalho et al., 2006) en utilisant le rapport OC/EC avec la formule suivante (équation III-1) :

$$OC_{sec} = OC_{total} - \left(\frac{OC}{EC} \right)_{min} \times EC \quad \text{Castro et al. (1999) ; Carvalho et al., (2006)}$$

Dans ce calcul, 4 hypothèses sont faites :

- 1) la quantité de carbone secondaire organique doit être négligeable dans les échantillons permettant le calcul de $(OC/EC)_{min}$. Cette hypothèse est raisonnable s'il y a un grand nombre d'échantillons collectés et si le rapport $(OC/EC)_{min}$ est stable, reproductible et observé sur d'autres sites. Castro et al. (1999) ne considèrent qu'un seul rapport $(OC/EC)_{min}$ en supposant que les sources varient peu dans l'année. Pour nous affranchir en partie de la variabilité des sources, nous avons choisi d'utiliser des rapports différents en fonction des saisons.
- 2) il y a une faible contribution des composés organiques semi-volatiles par rapport aux composés organiques non-volatiles. Une étude de Castro et al. (1999) a montré que la quantité de carbone organique volatilisé à une température maximum de 150°C était inférieure à 10% de la quantité de carbone organique total pour un site urbain. Dans le cas du puy de Dôme, nous ne sommes pas sur un site urbain mais d'après les mesures TEOM (section III.2.1), la fraction volatile représente au plus 20% de la masse totale. La fraction de carbone organique semi-volatile ne devrait pas conduire à de grosses incertitudes quant à la quantité de carbone organique secondaire.
- 3) La composition de l'aérosol carboné primaire et la contribution relative de chaque source à la charge de l'aérosol sont spatialement et temporellement constantes. La composition des sources varie considérablement s'il s'agit de combustion de bois, diesel ou essence (Williams et al., 1989 ; Shah and Rau, 1991 ; Watson et al., 1994 ; Cachier et al., 1995 ; Castro, 1997). Ici aussi, nous avons choisi de séparer le calcul $(OC/EC)_{min}$ suivant les

saisons, et donc l'hypothèse que les contributions relatives des sources de carbone organique et élémentaire primaire reste constante est raisonnable sur une saison.

- 4) La contribution de carbone organique primaire issu d'autres processus que la combustion est soit faible soit constante. Cette hypothèse est acceptable puisque les principales sources de carbone organique associées aux processus de combustion produisent des particules submicroniques. Une faible fraction de OC primaire a des sources différentes de la combustion (spores, pollen, débris de pneus, sol...) mais se trouve principalement sur le mode grossier (Hildemann et al., 1991).

Le tableau III-4 représente tout d'abord le nombre de valeurs utilisées pour les calculs, ensuite les concentrations de carbone organique primaire et secondaire estimées à partir du rapport $(OC/EC)_{min}$, le pourcentage de carbone organique secondaire par rapport à la quantité totale de OC puis le coefficient de corrélation entre les concentrations de EC et de OC_{sec} .

| | Nombre de valeurs | $\mu gC.m^{-3}$ | | $OC_{sec} (%)$ | Coefficient corrélation |
|-----------|-------------------|-----------------|---------------|----------------|-------------------------|
| | | OC_{prim} | OC_{sec} | | |
| Eté | 64 | 0.2 ± 0.1 | 0.9 ± 0.4 | 84 | 0.39 |
| Automne | 56 | 0.1 ± 0.08 | 0.6 ± 0.3 | 72 | 0.34 |
| Hiver | 38 | 0.1 ± 0.1 | 0.5 ± 0.5 | 77 | 0.10 |
| Printemps | 67 | 0.1 ± 0.1 | 0.8 ± 0.6 | 84 | 0.17 |

Tableau III-4. Concentration moyenne (et écart type) de carbone organique primaire et secondaire estimé à partir du rapport OC/EC au puy de Dôme. Les corrélations significatives sont représentées en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et les hautement significatives sont en bleues (plus de 99% de confiance).

Un changement de 10% du rapport $(OC/EC)_{min}$ induit des variations des concentrations des carbones organiques primaire et secondaire comprises entre 2.5% et 14.2%, le pourcentage de OC_{sec} varie au plus de 3.8%.

Il est tout d'abord important de constater que la fraction de carbone organique représente toujours plus de 70% du carbone organique total, ce qui également mesuré sur différents sites d'altitude (Pio et al., 2007). Les concentrations de OC_{prim} et de OC_{sec} sont plus importantes en été (tableau III-4), comme pour les autres composés ioniques. En revanche, la fraction de OC_{sec} varie peu avec la saison. Nos concentrations de OC_{sec} sont comparables à celles mesurées sur un site côtier (Areão, Portugal, Castro et al., 1999), comprises entre 0.56 et $0.71 \mu gC.m^{-3}$ mais dans le cas de OC_{prim} , nos concentrations sont légèrement inférieures

(entre 0.38 et 0.70 $\mu\text{gC.m}^{-3}$ à Areão). Le rapport secondaire sur primaire est donc plus élevé au pdD, ce qui est en accord avec un aérosol plus « vieilli » en altitude.

WSOC et WISOC

Le carbone organique soluble (WSOC : « Water Soluble Organic Carbon ») a été analysé depuis juin 2003 jusqu'à janvier 2006 en analyse TOC (section II.4.1.4). Le carbone organique insoluble (WISOC : « Water InSoluble Organic Carbon ») a été estimé à partir du OC total mesuré avec l'analyse thermique évolutive. L'évolution mensuelle de ces deux fractions carbonées est présentée sur la figure III-11.

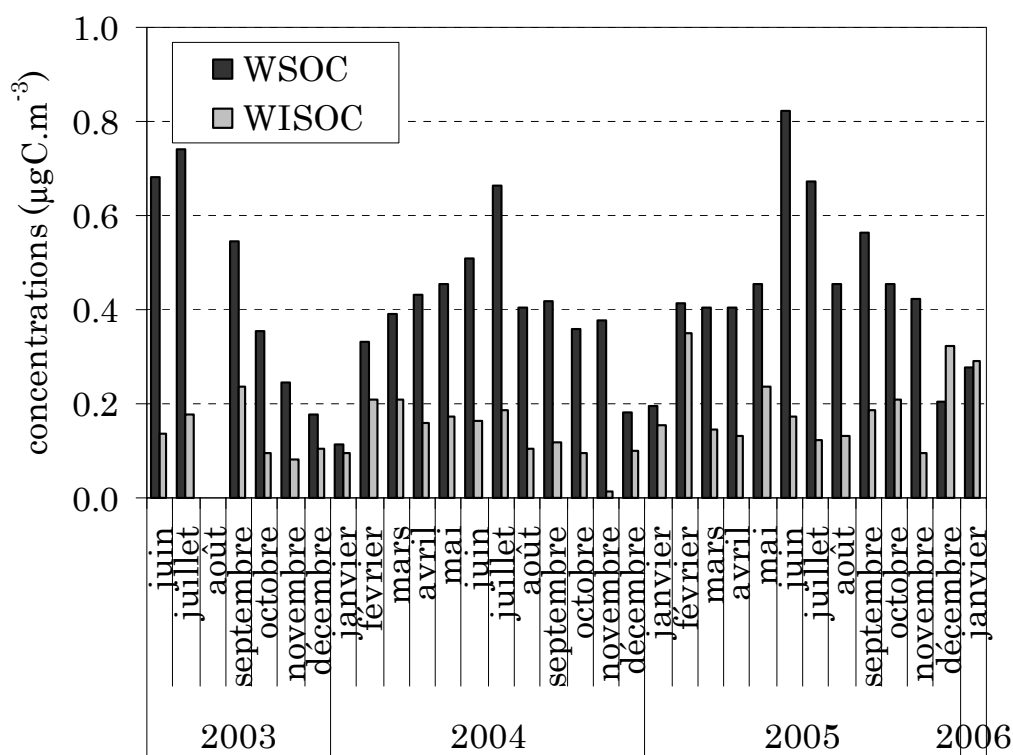


Figure III-11. Concentrations moyennes mensuelles ($\mu\text{gC.m}^{-3}$) du WSOC et du WISOC au puy de Dôme de juin 2003 à janvier 2006.

Nous constatons que l'évolution saisonnière de OC est principalement due à la variation saisonnière marquée de sa partie soluble avec un maximum ($0.6 \mu\text{gC.m}^{-3}$) en été et un minimum ($0.2 \mu\text{gC.m}^{-3}$) en hiver. Ce même comportement saisonnier a été observé sur différents sites d'altitude et marin (Pio et al., 2007). Les maxima en été peuvent être causés par plusieurs phénomènes : une augmentation de l'activité photochimique, une augmentation de la hauteur de la couche limite et une plus forte production de composés biogéniques par la

biomasse autour du puy de Dôme (60% de l'OC à Zurich, Suisse, est d'origine biogénique en été, [Szidat et al., 2006](#)). Les concentrations de WISOC, qui ne présentent pas de variations saisonnières marquées, sont en moyenne de $0.2 \pm 0.07 \mu\text{gC.m}^{-3}$. Nous constatons que carbone organique primaire et insoluble sont du même ordre de grandeur, et semblent également avoir la même variabilité.

Les fractions massiques de WSOC et de WISOC par rapport à l'OC en fonction du temps sont représentées sur la figure III-12.

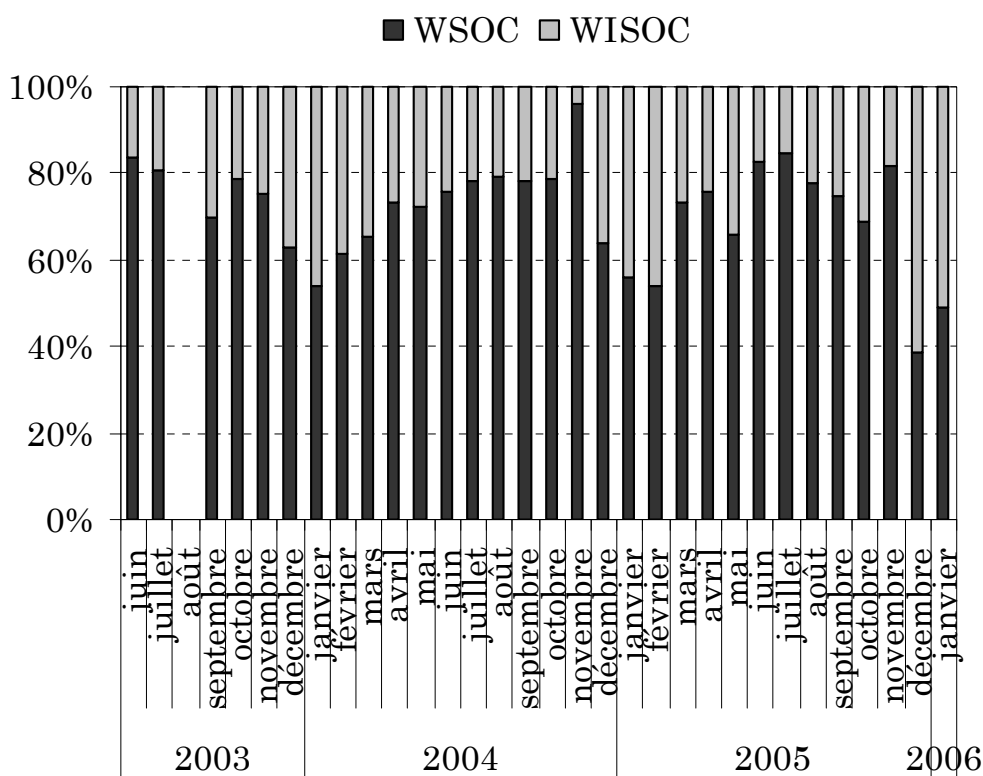


Figure III-12. Fractions massiques du WSOC et du WISOC par rapport à l'OC au puy de Dôme de juin 2003 à janvier 2006.

Nous remarquons que la fraction de WSOC représente, en moyenne, 71% du OC total. Nous constatons un comportement saisonnier des fractions. La fraction de WSOC est minimale en hiver (55%) et maximale en été (80%). Ces valeurs sont en accord avec celles qui ont été obtenues sur des sites non urbains ([Zappoli et al., 1999](#)) et des site d'altitude ([Krivácsy et al., 2001](#), [Pio et al., 2007](#)). Toutefois, les données CARBOSOL recueillies au puy de Dôme et sur les autres sites d'altitude n'ont pas mis en évidence de variations saisonnières de la fraction de WSOC ([Pio et al., 2007](#)).

III.3.2.1.b Cézeaux

La figure III-13 présente les concentrations moyennes mensuelles des fractions EC et OC de mars 2007 à mars 2008 aux Cézeaux. Le rapport OC/EC est également représenté sur le graphique.

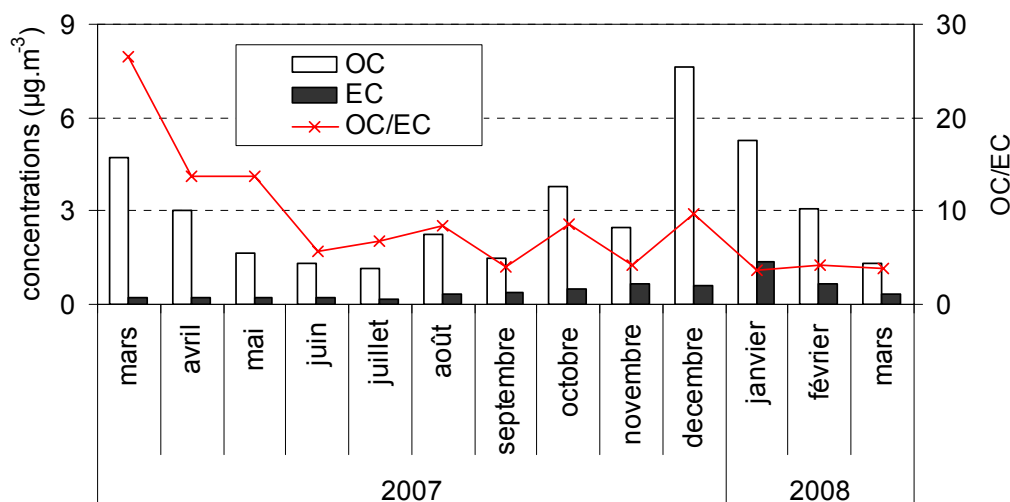


Figure III-13. Concentrations mensuelles de l'EC et OC ainsi que le rapport OC/EC de mars 2007 à mars 2008 aux Cézeaux.

La concentration d'OC présente des variations saisonnières avec un maximum l'hiver ($5.3 \mu\text{g.m}^{-3}$) et un minimum l'été ($1.6 \mu\text{g.m}^{-3}$), ce qui est une tendance inverse à celle observée au puy de Dôme. Des variations similaires à celles observées aux Cézeaux ont été observées au Caire, Egypte (couche limite) (Favez *et al.*, 2008) avec un minimum l'été mais un maximum l'automne. Ces variations saisonnières ne sont pas observées sur tous les sites urbains comme par exemple Pékin, Chine (He *et al.*, 2006). En ce qui concerne l'EC, nous pouvons observer un maximum l'hiver ($0.9 \mu\text{gC.m}^{-3}$) et un minimum l'été ($0.2 \mu\text{gC.m}^{-3}$), ce qui est en accord avec Favez *et al.* (2008). Nos concentrations (OC et EC) sont bien inférieures à celles qui ont été mesurées sur des sites urbains comme le Caire, Egypte avec 22.4 et $7.8 \mu\text{gC.m}^{-3}$ respectivement (Favez *et al.*, 2008).

Le rapport OC/EC est plus important en été (en moyenne de 6.9) par rapport à l'hiver (en moyenne de 5.9), ce qui est du même ordre que celui mesuré à K-Pusztta (de 8.0 l'été et 4.9 l'hiver) qui est un site rural (Pio *et al.*, 2007) mais bien supérieur à ce qui est habituellement mesuré en zone urbaine, par exemple 3.2 pour Helsinki, Finlande (Viidanoja *et al.*, 2002), 3.1 pour le centre de Londres, Angleterre (Kendall *et al.*, 2002) et 3.4 pour Vienne,

Autriche (Kendall et al., 2002). L'augmentation du rapport OC/EC durant l'été a déjà été constatée en zone urbaine et rurale (Castro et al., 1999).

Pour l'été et l'automne, nous observons un rapport $(OC/EC)_{min}$ de 3.2, calculé suivant l'équation III-1, tandis que pour l'hiver et le printemps, il est de 2.5. Le tableau III-5 représente tout d'abord le nombre de valeurs utilisées pour les calculs, ensuite les concentrations de carbone organique primaire et secondaire estimées à partir du rapport $(OC/EC)_{min}$, le pourcentage de carbone organique secondaire par rapport à la quantité totale de OC puis le coefficient de corrélation entre les concentrations de EC et de OC_{sec} .

| | Nombre de valeurs | $\mu gC.m^{-3}$ | | $OC_{sec}(\%)$ | Coefficient corrélation |
|-----------|-------------------|-----------------|---------------|----------------|-------------------------|
| | | OC_{prim} | OC_{sec} | | |
| Eté | 18 | 0.7 ± 0.2 | 0.8 ± 0.6 | 52 | 0.25 |
| Automne | 9 | 1.6 ± 0.9 | 1.2 ± 1.3 | 42 | -0.014 |
| Hiver | 9 | 2.1 ± 1.9 | 3.5 ± 5.5 | 51 | 0.4 |
| Printemps | 20 | 0.6 ± 0.3 | 2.1 ± 1.8 | 74 | -0.07 |

Tableau III-5. Concentrations de carbone organique primaire et secondaire estimé à partir du rapport OC/EC aux Cézeaux.

Un changement de 10% du rapport $(OC/EC)_{min}$ induit des variations des concentrations des carbones organiques primaire et secondaire comprises entre 3.3% et 16.6%, le pourcentage de OC_{sec} varie au plus de 16.9%.

Le carbone organique total est composé d'environ autant de carbone primaire que de carbone secondaire, sauf au printemps où le carbone secondaire prédomine. En accord avec les concentrations en OC total, les concentrations de OC_{prim} et OC_{sec} sont plus importantes durant l'hiver et sont minimales au printemps-été (tableau III-5). Quant à la fraction de OC_{sec} , elle est minimale en automne et maximale au printemps. En été et automne, nos concentrations de OC_{sec} sont comparables à celles mesurées sur des sites ruraux (Anadia et Areão, Portugal, Castro et al., 1999), comprises entre 0.56 et 1.62 $\mu gC.m^{-3}$, même chose dans le cas de OC_{prim} , nos concentrations sont du même ordre grandeur qu'à Anadia et Areão (entre 0.38 et 1.80 $\mu gC.m^{-3}$). Pour l'hiver et le printemps, les niveaux de concentrations en OC_{prim} et OC_{sec} sont plutôt comparables à des sites urbains comme à Birmingham, Angleterre (Castro et al., 1999) avec des concentrations de 3.95-1.65 et 0.63-3.10 $\mu gC.m^{-3}$ respectivement. La fraction de OC_{sec} est du même ordre de grandeur que celle qui a été observée pour différents sites ruraux (Castro et al., 1999) quelle que soit la saison.

III.3.2.2 Mesure de levoglucosane

Le levoglucosane a été mesuré d'octobre 2005 à avril 2007. La figure III-14 représente son évolution temporelle au puy de Dôme.

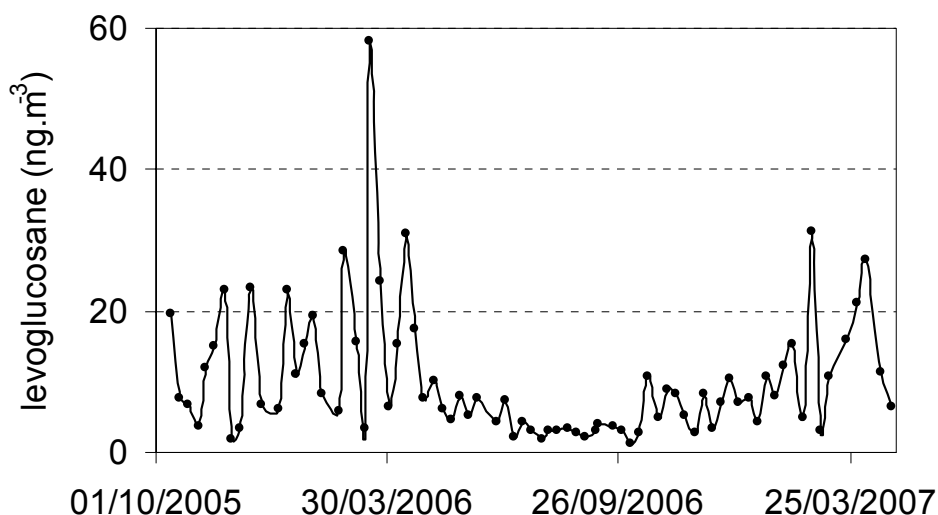
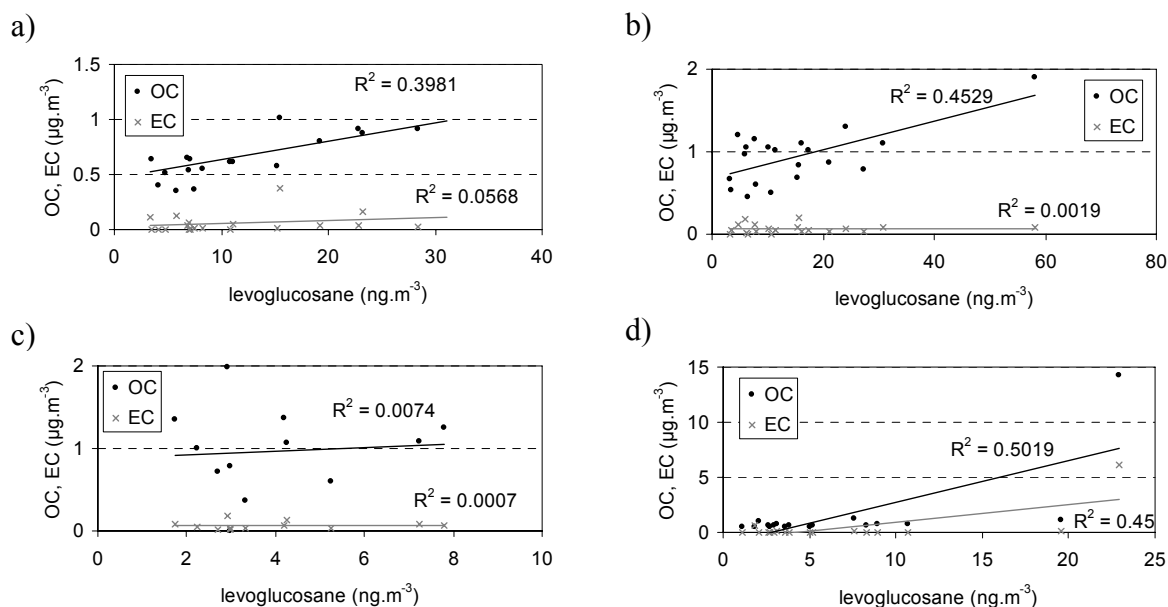


Figure III-14. Evolution hebdomadaire du levoglucosane au puy de Dôme. Les concentrations sont exprimées en ng.m^{-3} .

Sur la figure III-14, deux périodes se distinguent : une faible concentration l'été (mai à septembre) et une concentration trois fois plus élevée l'hiver (octobre à avril). Il y a une grande variabilité durant l'hiver (également observée dans le cadre du projet CARBOSOL, [Puxbaum et al., 2007](#)), ce qui n'est pas le cas l'été. La grande variabilité observée l'hiver pourrait être attribuée à l'inhomogénéité spatiale des feux de biomasses et aux différents types de masses d'air qui parviennent jusqu'au sommet du puy de Dôme. Ainsi, les masses d'air marines devraient avoir des concentrations en levoglucosane inférieures que les masses d'air continentales puisque les sources sont moins nombreuses sur le trajet océan - puy de Dôme. L'inhomogénéité temporelle doit également jouer un rôle, suivant les conditions de température et de vent, le type et le nombre de feux varient. Ces variations saisonnières ont déjà été observées aussi bien sur des sites de couche limite ([Fine et al., 2004](#) ; [He et al., 2006](#)) que sur des sites d'altitude ([Puxbaum et al., 2007](#)). Elles sont dues à des sources de combustion plus importantes l'hiver par rapport à l'été.

Comparaison avec les mesures de OC et EC

Les figures III-15 présentent les concentrations en OC et EC en fonction du levoglucosane au puy de Dôme et suivant chaque saison.



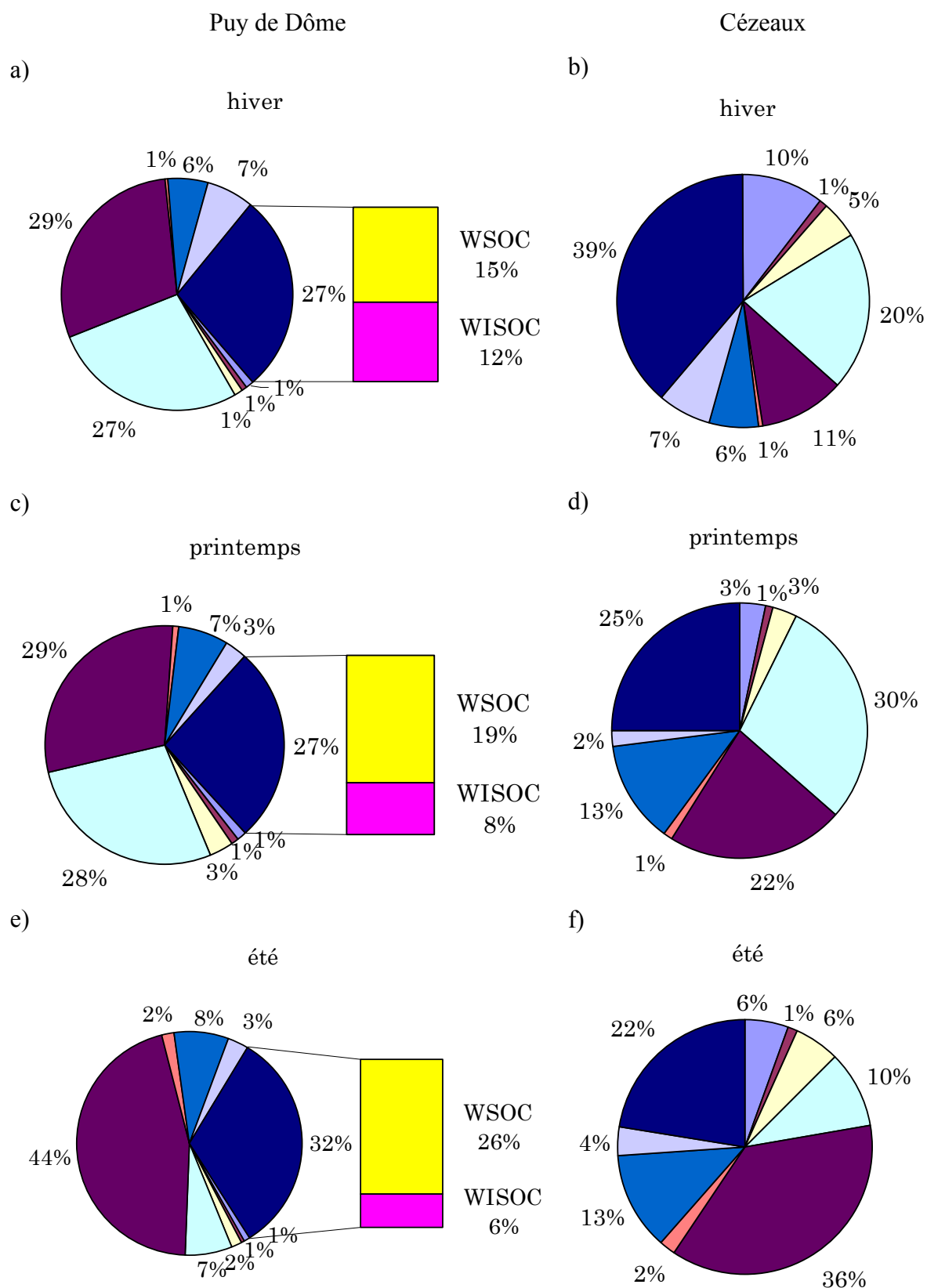
Figures III-15. Concentrations en OC et EC ($\mu\text{gC.m}^{-3}$) en fonction du levoglucosane (ng.m^{-3}) au puy de Dôme suivant chaque saison (a : hiver, b : printemps, c : été et d : automne).

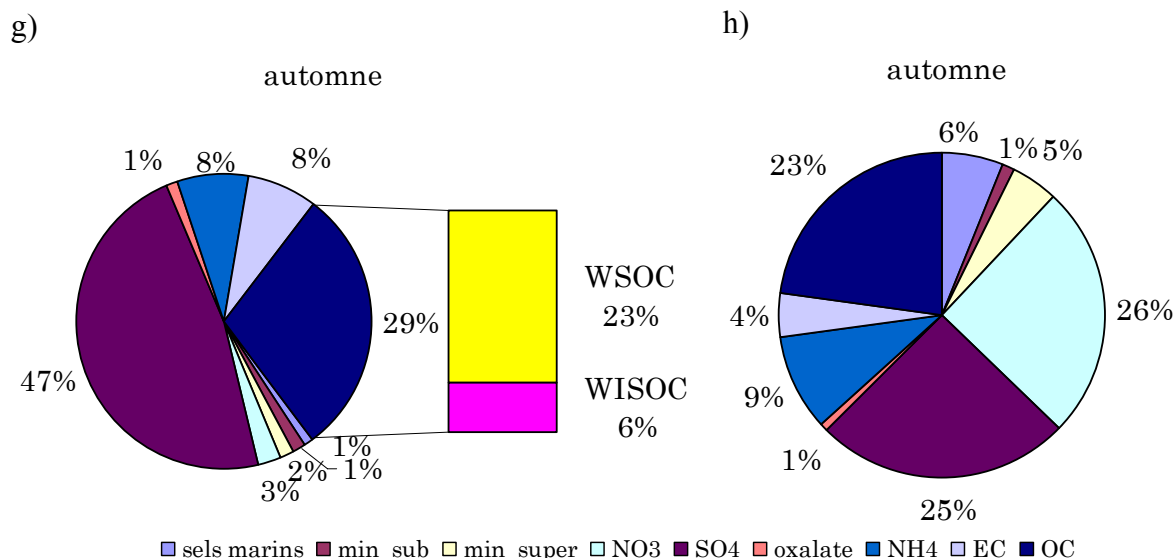
Quelle que soit la saison, l'EC n'est pas corrélé au levoglucosane. Ce résultat est en accord avec le fait que les feux de biomasse ne sont pas l'unique source de carbone suie dans l'atmosphère. En revanche, en hiver, printemps et automne, l'OC est corrélé avec le levoglucosane, ce qui montre qu'une fraction importante d'OC provient des feux de biomasse. Le manque de corrélation durant l'été pourrait être attribué à la production plus importante de carbone organique secondaire, lequel est lié à l'activité photochimique et à la conversion gaz-particules (Pio et al., 2007).

III.3.3 Bilan de la composition chimique de l'aérosol

Les fractions massiques des différentes composantes de l'aérosol, calculées à partir des mesures sur filtre, sont présentées sur les figures III-16. Les sels marins sont constitués de Cl^- et Na^+ et les minéraux de Mg^{2+} et Ca^{2+} .

Chapitre III - Composition de l'aérosol





Figures III-16. Fraction massique des différentes composantes de l'aérosol au puy de Dôme en hiver (a), au printemps (c), en été (e) et à l'automne (g) et aux Cézeaux en hiver (b), au printemps (d), en été (f) et à l'automne (h).

L'aérosol du puy de Dôme et des Cézeaux est principalement constitué de sulfate (34% et 24% respectivement), carbone organique (32% et 27% resp.) et nitrate (15% et 22% resp.). Nous pouvons constater que, quelle que soit la saison au puy de Dôme, la composition de l'aérosol est sensiblement la même malgré des variations de concentrations avec les composés anthropiques inorganiques qui représentent entre 50 et 60 % de la masse totale, 2 à 5 % pour les composés minéraux, 1 à 2 % pour les composés marins et entre 30 et 40 % pour les composés carbonés. Nous pouvons noter quelques différences au sein de la fraction « anthropique ionique ». En hiver et au printemps, les composés ioniques anthropiques sont constitués d'autant de sulfate que de nitrate (en moyenne 27% de l'aérosol total) alors qu'en été et automne, il y a environ 8 fois plus de sulfate que de nitrate. Nous avons déjà constaté, section III.3.1.2.a, que les concentrations en sulfate augmentaient significativement en été/automne, alors que les concentrations en nitrate variaient moins.

Aux Cézeaux, nous constatons que la composition de l'aérosol est très proche de celle de l'aérosol au puy de Dôme au printemps et en été. En hiver, le carbone organique augmente significativement et domine l'aérosol des Cézeaux. Concernant la dynamique de la couche limite, si elle était seule responsable de la concentration des sources l'hiver, n'aurait pas eu pour effet de changer les rapports. Comme les concentrations en EC sont relativement constantes durant l'année (section III.3.2.1.b), l'augmentation du rapport OC/EC pendant l'hiver doit être due à une augmentation des sources de OC par rapport à EC. La fraction de

sels marins se trouve plus importante en hiver, ce qui peut être influencé par le salage des routes. Toutefois, cette fraction est présente dans l'aérosol toute l'année, elle pourrait provenir de sources industrielles.

III.4 Variations des niveaux d'activité

Les radionucléides sont mesurés depuis octobre 2005 au puy de Dôme et depuis octobre 2004 à Opme. Les mesures des niveaux d'activité du ^{137}Cs , du ^{210}Pb et du ^7Be en altitude et en couche limite ont fait l'objet d'un article. L'évolution saisonnière des niveaux d'activité ainsi que l'influence de l'origine des masses d'air y sont discutées. Dans la première partie de la section se trouve l'article. Un résumé et des résultats complémentaires sont présentés dans la deuxième partie de la section.

III.4.1 Article 1

3-years study of activity levels of ^{137}Cs , ^{210}Pb and ^7Be at two altitudes

L. Bourcier¹, O. Masson², K. Sellegri¹, P. Laj¹, J. M. Pichon¹, P. Paulat²

¹Laboratoire de Météorologie Physique, CNRS, Aubière, France

²Laboratoire d'études radioécologiques en milieu continental et marin, IRSN, Cadarache, France

Abstract

Activity levels of ^{137}Cs , ^{210}Pb and ^7Be were measured over a 3-year period at two atmospheric stations located less than 12 km apart one from the other, but at different altitudes (puy de Dôme, 1465 m a.s.l. and Opme, 660 m a.s.l., France). The activity levels are higher during summer and lower during winter for all radionuclides and at both site. While ^{210}Pb activity levels are similar at puy de Dôme and at Opme (720 ± 440 and 620 ± 300 $\mu\text{Bq.m}^{-3}$ respectively), we measured higher activity levels at the puy de Dôme for ^{137}Cs and ^7Be (0.50 ± 0.47 and 6900 ± 3460 $\mu\text{Bq.m}^{-3}$ respectively) compared to Opme (0.24 ± 0.14 and 4170 ± 1710 $\mu\text{Bq.m}^{-3}$ respectively). This can be explained by stratospheric sources for ^7Be and a more efficient long range transport at high altitude for ^{137}Cs . Activity levels were classified according to their air mass origin (marine, continental). In agreement with the radionuclide respective sources, we found that ^7Be is constant whatever the origin whereas the ^{137}Cs and the ^{210}Pb are more important under continental influences.

Introduction

Transport routes of aerosols can be traced using radionuclides, which have a low chemical reactivity. They have few well characterized sources and known half life time which is helpful for the study of the long-range transport but also for the study of the vertical boundary layer/ free troposphere exchanges.

Most of the ^{210}Pb in the atmosphere is formed as a decay product of ^{222}Rn emanating from soil. Its half-life is 22.3 years. Early applications of ^{210}Pb as a tracer of atmospheric processes have been reviewed by [Robbins \(1978\)](#).

^7Be is a cosmogenic radionuclide produced in the upper atmosphere by spallation of oxygen and nitrogen by high-energy cosmic-ray particles. ^7Be emits gamma-rays with

477.6keV energy in 10.3% of its disintegration with a half-life of 53.3 days (Al-Azmi, 2001). Such reaction of cosmic rays with air produces BeO or Be(OH)₂ which diffuses through the atmosphere until they attach to atmospheric aerosols. Production may vary considerably with altitude; approximately 2/3 of the ⁷Be is produced in the stratosphere where the cosmic-ray intensity is greatest, and the remaining 1/3 is produced in the upper part of the troposphere (Zanis et al., 2003). Transfer to the Earth's surface is largely accomplished by gravitational settling and precipitation processes. Concentrations of cosmogenic nuclides may thus vary significantly with altitude, and also with latitude, not only because of the location of production, but because of atmospheric mixing process and half-life (Kathren, 1984).

¹³⁷Cs is a fission product of great concern due to its quite long physical half-life of 30.2 years and its bioavailability. ¹³⁷Cs is water-soluble and its chemical behaviour is similar to that of potassium. Thus, it can rapidly integrate with the biological cycles and accumulate in terrestrial ecosystems. ¹³⁷Cs is known for being particle reactive and it is often found bound to particulate material in the top layers of soil (Arnalds et al., 1989; Livens et al., 1991). Global fallout produced by atmospheric nuclear weapon tests and Chernobyl are known sources of ¹³⁷Cs in the environment, which is actually, with respect to landscape, stored mainly in the soils and the vegetation.

The residence time of atmospheric aerosol particles is a function of various removal processes, such as dry deposition, sedimentation and resuspension as well as wet deposition by rain drops. Estimation of the mean-residence time of atmospheric aerosols can be estimated by means of radioactive nuclides as tracers, which become attached to aerosol particles and are removed with them (Warneck, 1988). Several methods have been used for estimating the mean residence time of atmospheric aerosol particles. However, there is a disagreement between the derived values of the residence time due to various processes. Tokieda et al. (1996) and Winkler et al. (1998) found a relatively short residence time of tropospheric aerosols carrying ²¹⁰Pb of about 4 days. On the contrary, Al-Azmi (2001) found a residence time of about one year in the stratosphere and a residence time of six weeks in the troposphere, in agreement with Shapiro and Forbes-Resha (1976).

The vertical distribution of natural and artificial radionuclides is not well known, even though it is a key parameter for modelling studies of the dry and wet deposition, which are important processes to be taken into account in case of a nuclear accident. Our measurements aim to a better understanding of the activity level of ²¹⁰Pb, ⁷Be and ¹³⁷Cs at high altitude, and

simultaneously in the boundary layer. High altitude measurements of ^{210}Pb , ^7Be and ^{137}Cs have been performed recently by [Flury and Völke \(2007\)](#) but they are scarce, especially for the artificial species due to the need of a large amount of matter needed for detecting trace concentrations. The radionuclides have been measured in various environments over long time period but mainly in ground based stations ([Winkler et al., 1997](#); [Todorovic et al., 1997](#); [Realo et al., 2007](#)). The specificity of our measurements is that we use a very high volume sampler and thus, we can characterize very low activity levels. The second objective of our measurements is to study the transport between the boundary layer and the free troposphere by the way of the activity ratio $^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$. In this work, we present measurements of ^7Be , ^{210}Pb and ^{137}Cs performed from October 2005 to August 2008 at the puy de Dôme (named pdD) and from October 2004 to July 2008 at Opme.

Experimental

1. Sampling sites

Measurements were performed at two different locations separated by 12 km horizontally and 800 m on the vertical extent.

The first measurement site is the high altitude puy de Dôme (1465 m a.s.l.) research station located in the centre of France, from October 2005 to August 2008. The PdD Mountain is located within a topographic North-South barrier, facing dominant westerly winds. The sampling site is located 10 km West of Clermont Ferrand. At the summit ($45^\circ 46' 20''$ N, $2^\circ 57' 57''$ E), the main meteorological parameters (P, T, RH ...) and aerosol characteristics (number and mass concentration, size distribution, chemical composition) are measured continuously. The temperature varies between -15 and 10 °C during winter and between 5 and 20 °C in summer. The station is a restricted area during winter. During summer, only buses are allowed to access the summit of the mountain, and car access is permitted only during spring and autumn. Local contamination of the samples is prevented by the fact that the sampler is located within a military area, not accessible to the public.

The other measurement site is Opme, with rural featured according to the site classification of [Putaud et al \(2003\)](#). It is located at 660 m a.s.l. ($45^\circ 43' 00''$ N, $3^\circ 5' 30''$ E), and 7 km from Clermont-Ferrand. Measurements were performed from October 2004 to July 2008. Considering its low altitude, it lies within the boundary layer most of the time. The

temperature varies between -10 and 15 °C during winter and between 5 and 30 °C in summer. Again the sampler is located in a restricted area, only accessible by scientists who visit the site once a day.

2. Sampling procedures

The time series of aerosol samples was obtained at the pdD atmospheric research station and at Opme simultaneously. The measurements are performed in the frame of the OPERA network (Permanent Observatory of the Radioactivity), by the IRSN (Institute of Radioprotection and Nuclear Safety). The aerosol is collected with a very high volume sampler having a flow rate of $700 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ specifically designed for low level activities environment at the pdD and a high volume sampler having a flow rate of $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ at Opme. Samplers are located in the vicinity of the station, with an inlet at about 2 m from the ground. The filters used are in fibber of polypropylene. At the pdD, filters samples were taken twice a week from October 2005 to June 2007 and once a week since July 2007. Filter preparation is performed at the institute. At Opme, the filters are changed manually, on the sampling site, every five days but the analyzed samples are composed of two consecutive filters. Atmospheric concentrations sampled at the pdD pressure (around 850 hPa) and at Opme pressure (around 910 hPa) were normalized to the standard conditions of pressure (1013 hPa).

3. Analysis

Analysis by γ spectrometry is performed at the LMRE (Laboratory of Measurement of Radioactivity in the Environment, IRSN) at Orsay, France. For the analysis, the filters are pressed into a tablet of 7 cm in diameter and 10 mm high by means of a thermal press. Gamma counting is performed using a high purity coaxial germanium detector (type N) for the determination of ^{137}Cs , ^{210}Pb and ^7Be . The method used was already described by [Kerlau et al. \(1999\)](#). Counting time is about 2 to 4 days. Long counting times are required for the detection of ^{137}Cs . The data reported here have been decay-corrected to the end-point of sample collection.

Results

1. Activity levels at 660 and 1465 m a.s.l.

1.1. Natural radionuclides: ^7Be and ^{210}Pb

The ^{210}Pb

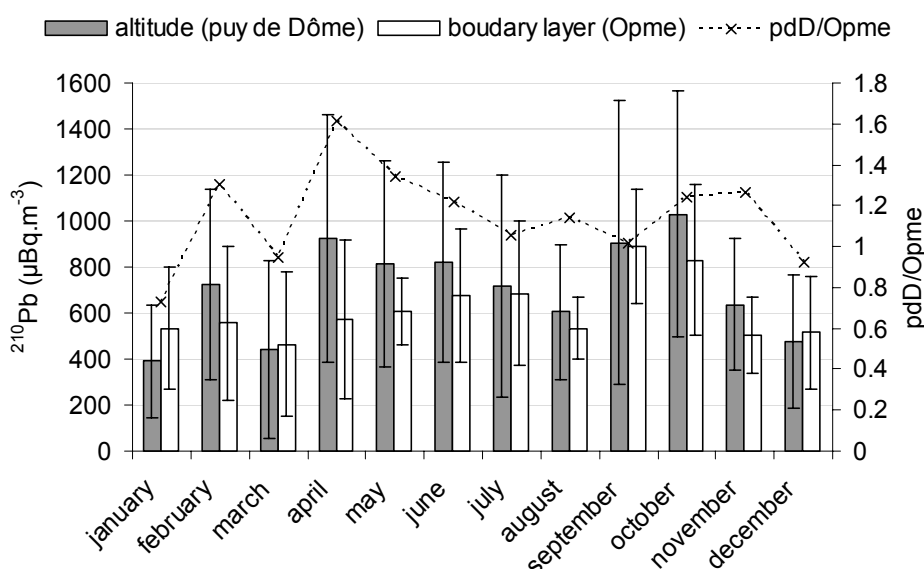


Figure article1-1. Monthly mean of the 3-years period ^{210}Pb activity levels at Opme and the puy de Dôme on the left axis and the ratio pdD/Opme on the right axis. The y-errors bar is the standard deviation.

The ^{210}Pb activity levels monthly averages range from $330 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ to $1130 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ at Opme and from $340 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ to $1350 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ at the pdD. ^{210}Pb activity levels have previously been measured in various environments. They range from $130\text{-}1480 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ (Winkler et al., 1997) and $640 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ (Hötzl et al., 1996) in Germany at ground level which is in agreement with our measurements, to $65\text{-}2020 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ at a ground based station in Estonia (Realo et al., 2007). Figure 1 shows that the activity levels are equivalent at both sites, which is not in agreement with airborne vertical profiles (Moore et al., 1973; Braziewicz et al., 2004). Braziewicz et al. (2004) have observed a decrease of the activity level between 0 and 2 kilometers and constant activity (about $100 \mu\text{Bq.m}^{-3}$) between 2 and 15 km. We can note that the lead activity levels have a slight seasonal pattern with maximum activity levels in spring and autumn and minimum activity levels in winter at the pdD. A similar, but less pronounced seasonal variation was found in the boundary layer (Opme). In spring, summer and autumn, the activity levels are 1.2 times higher at the pdD compared to Opme whereas in

winter, they are equivalent at both sites. In the literature, contradictory seasonal variations were found. A maximum in summer and a minimum in winter have been observed in southern Europe (Todorovic et al., 2005; Dueñas et al., 2004, 2005) as in our case, while in Germany (Winkler et al., 1998), in Estonia (Realo et al., 2007), in Finland (Paatero et al., 1998), in Ivory Coast (Nho et al., 1996) and in Italy (Vecchi et al., 2005) a maximum in winter and a minimum in summer was observed. Our different seasonal behaviour suggests that the activity levels of ^{210}Pb are not directly linked to the mixing layer height and might be due to the seasonal pattern of the meteorology, which may influence the radon concentration, which has the same seasonal variations as the lead-210. The radon emissions are higher during dry seasons than during wet seasons (Olsen et al. 1985 ; Schuler et al., 1991; Levin et al., 2002), the analysis of our own data shows there are more precipitations in our region in summer compared to winter but higher atmospheric relative humidity in winter (ca. 87%), in agreement with higher activity of ^{222}Rn level in summer and lower in winter. We can suppose that also soil's moisture is more important in winter, this could explain the lower activity levels of ^{210}Pb observed in winter. Due to its long half life time, ^{210}Pb is well mixed within the troposphere, and the pdD/Opme ratios of ^{210}Pb are observed to be close to 1.5 and rather stable from season to season.

The ^7Be

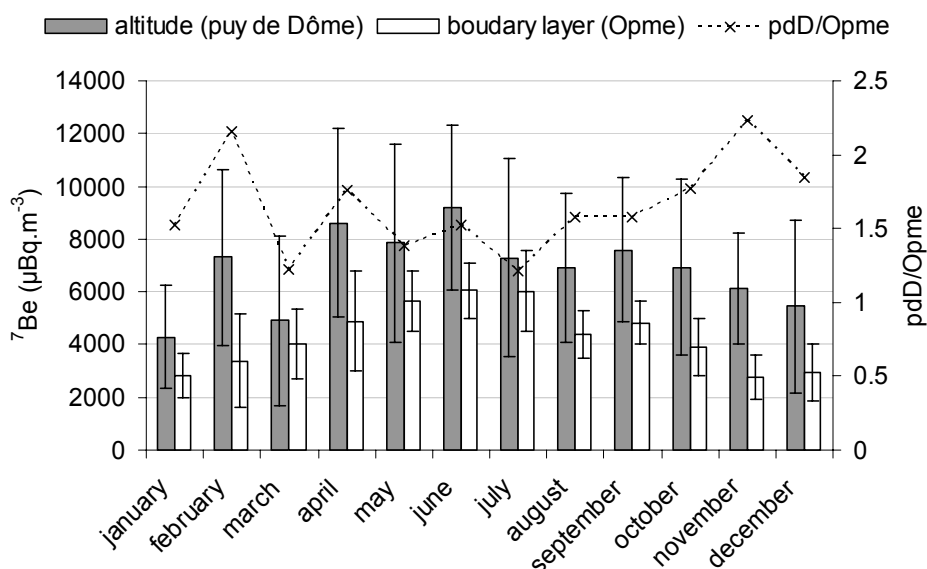


Figure article1-2. Monthly mean of the 3-years period ^7Be activity levels at Opme and the puy de Dôme on the left axis and the ratio pdD/Opme on the right axis. The y-errors bar is the standard deviation.

The monthly averages of the ^7Be activity levels range from $1730 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ to $7730 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ at Opme and from $3640 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ to $10725 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ at the pdD. ^7Be activity levels have previously been measured in various environments, mainly at ground based stations, but also at high altitude sites (Table 1). We observe from this literature data set that altitude sites report higher upper level concentrations than ground based stations, in agreement with our observations. However, the ^7Be had not yet been monitored at two different altitudes simultaneously in the literature. Here, we report that the activity level of ^7Be is 1.5 to 2 times higher at the pdD than at Opme according to the seasons (Figure 2). This is due to the fact that the beryllium is mainly produced in the upper atmosphere and that, additionally; it has a relatively short half-life (ca. 53 days).

Table article1-1. ^7Be activity levels previously measured in the literature ($\mu\text{Bq.m}^{-3}$).

| ^7Be | Location | Altitude (m a.s.l.) | Time period | Authors |
|---------------------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 2474 ± 902 | Denmark | | july 1990 – december 1993 | Fogh et al., 1999 |
| 1400-6700 | South Germany | 490 | december 1994 – march 1996 | Winkler et al., 1997 |
| 1500-7700 | Monaco | Sea level | 1987 – 2000 | Lee et al., 2002 |
| 2000-7000 | Belgrade | | 1991 - 1996 | Todorovic et al., 1999 |
| 4700 - 27000 | Australia | | | Wallbrink and Murray, 1994 |
| 500 - 9000 | Sweden | | 1972 - 1995 | Aldahan et al., 2001 |
| 2800 ± 600 | Tenerife (dust) | 344 | event | Hernández et al., 2005 |
| 4100 ± 1700 | Tenerife (dust) | 344 | event | Hernández et al., 2005 |
| <580- 6900±400 | Onagawa | Sea level | march 1992 | Ishikawa et al., 1995 |
| 2500 | Germany | | | Schumann and Stoeppler, 1963 |
| 3000 | England | | | Peirson, 1963 |
| 3120 | Slovakia | | | Durana et al., 1996 |
| 5210 | Kuwait | Sea level | january 1994 – december 1998 | Al-Azmi et al., 2001 |
| 960-10460 | Cienfuegos, Cuba | | june 1994 – december 1998 | Alonso Hernández et al., 2004 |
| 2444 | Sweden | Boundary layer | 1987-2000 | Kulan, 2006 |
| 400-25200 (med : 7000) | Jungfraujoch | 3580 | april 1996 – august 1999 | Gerasopoulos et al., 2001 |
| 100-21300 (med : 4600) | Zugspitze | 2962 | january 1996 – december 1998 | Gerasopoulos et al., 2001 |
| 200-27300 (med : 5300) | Sonnblick | 3106 | june 1996 – july 1999 | Gerasopoulos et al., 2001 |
| 300-23600 (med : 5700) | Mt. Cimone | 2165 | march 1996 – december 1999 | Gerasopoulos et al., 2001 |

We observe a seasonal pattern with a maximum in summer and a minimum in winter, at both altitudes. This seasonal pattern was already observed in the atmosphere of Kuwait (Al-Azmi, 2001), and in Sweden (Aldahan et al., 2001). Several hypotheses can also be made. The first hypothesis is that the seasonal variation of the beryllium's activity would be linked to the seasonal variation of its source, i.e. cosmic rays, which vary as the sun's cycle and also to the properties of atmosphere, which vary within the seasons. The stratosphere to troposphere exchanges are stronger in summers, which explain a higher beryllium activity level in the lower atmosphere during this season (Durana et al., 1996; Hartwig, 1996; Todorovic, 1997). A second hypothesis has been proposed by Lee et al. (2002), who argued that less precipitation in summer compared to winter would lead to lower aerosol wash out during summer. This second hypothesis can be excluded at our site by the fact that the beryllium's activity is positively correlated to the amount of rain water precipitated (Figure 3). The first hypothesis can be explored by observing the ratio pdD/Opme of the ^7Be activity level. The ratio is found to be minimum (around 1.5) for the warm season, while it reaches 2 for the cold season. This observation indicates stronger mixing between the PDD and Opme during summer compared to winter, with an increased up-to-bottom feeding of the boundary layer from the upper troposphere.

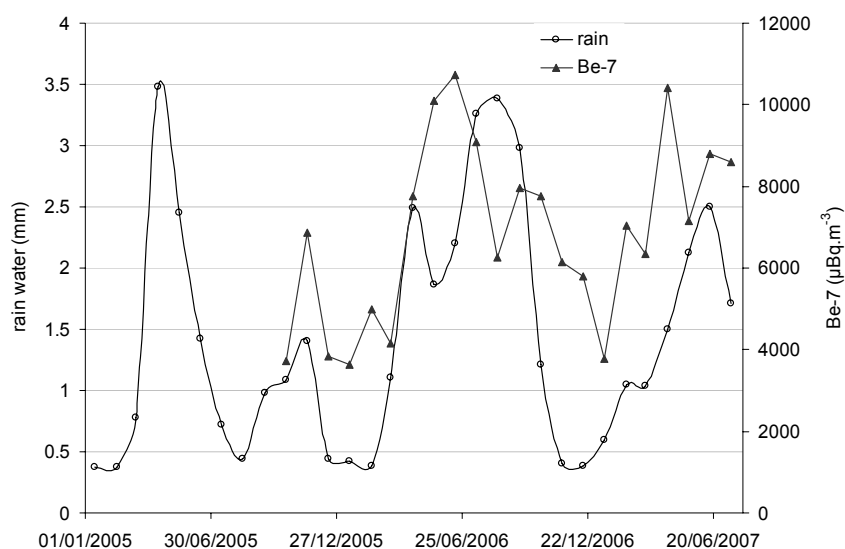


Figure article1-3. Monthly mean activity levels of beryllium-7 ($\mu\text{Bq.m}^{-3}$) at the puy de Dôme and quantity of the rain water (mm). The rain water is collected at the institute (10 km far from the puy de Dôme).

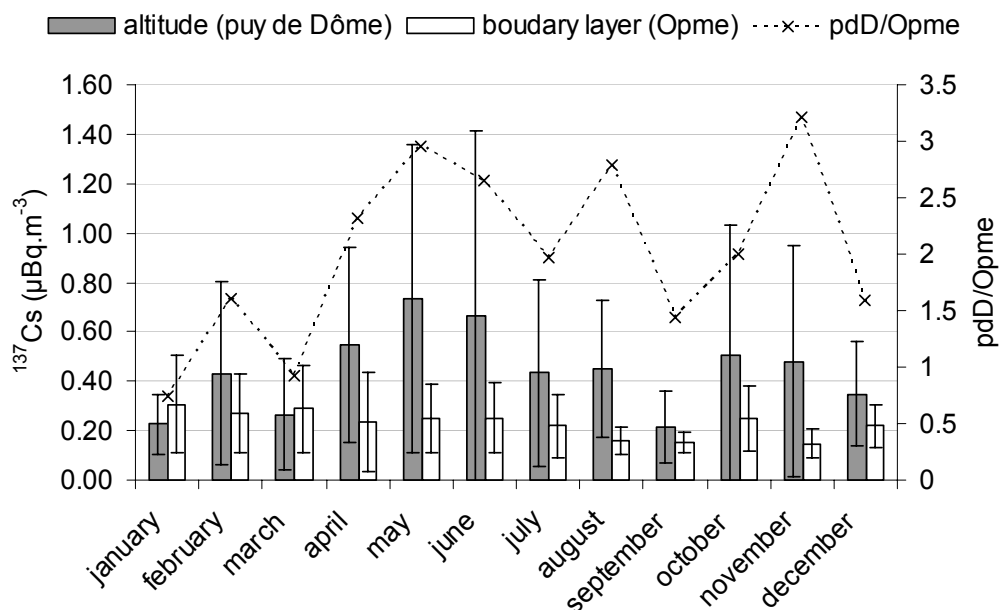
1.2. Artificial: ^{137}Cs 

Figure article1-4. Monthly mean of the 3-years period ^{137}Cs activity levels at Opme and the puy de Dôme on the left axis and the ratio pdD/Opme on the right axis. The y-errors bar is the standard deviation.

The ^{137}Cs activity levels monthly averages range from $0.10 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ to $0.57 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ at Opme and from $0.17 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ to $1.78 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ at the pdD. ^{137}Cs activity levels have previously been measured in various environments. At boundary layer stations, they range from $1.04 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ in Denmark (Fogh et al., 1999) to $0.14\text{--}84 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ in Monaco (Lee et al., 2002); $5\text{--}85 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ in Belgrade (Todorovic et al., 1997) and $0.18\text{--}3.24 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ in Cuba (Alonso Hernández et al., 2004). High altitude ^{137}Cs activity levels have scarcely been reported in the literature. A few data obtained at the Jungfraujoch (Switzerland) from July 2006 show levels up to $23 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ (Flury and Völkle, 2007). Both at the PdD and Opme, the activity of ^{137}Cs are found at lower levels than in the literature. The lower limit found in our work can be explain by the very high volume sampled, and hence a lower detection limit. The upper limit of our measurement range is however also lower than in most of the works reporting ^{137}Cs activity levels. For example, the high values measured in Monaco can be explained by the Algeciras event (may 1998) and in case of Belgrade, these values are usual for that period in the boundary layer (<http://opera.irsn.org/opera/>; OPERA network). The ^{137}Cs activity levels are, in average, 2 times higher at the pdD than at Opme for all seasons (Figure 4), which is surprising, as ^{137}Cs sources are not known to be from the upper troposphere as for ^7Be . Sources of ^{137}Cs are rather soil and biomass related (Bourcier et al.

submitted), hence, this result points out to the fact that transport routes are also needed to be taken into account to explain the observed activity levels. For sources produced in the boundary layer such as particle number, concentrations are lower at the pdD than at Opme (LaMP et al 2008). Aerosol particle mass concentrations can be observed to be higher at the puy de Dôme than at Opme, when long-range transport of specific aerosols such as Saharan dust is occurring at 1.5-2 km in altitude. An interesting point is the same variations of the activity level at the pdD and at Opme. We can conclude that the signature of air masses can be seen at various altitudes but with different magnitude following the height.

We observe a seasonal pattern with a maximum in spring and a minimum in winter, with a secondary maximum in autumn at both sites but less pronounced at Opme. A warm season maximum and cold season minimum was observed (UNSCEAR, 1982; Lee et al., 2002) but Larsen et al. (1995) and Cannizzaro et al. (1995) observed two maxima, one in summer and one in winter. The ratio between the pdD and Opme activity levels shows a seasonal variation which is similar to the one of the pdD.

1.3. Activity ratios

The activity ratio gives information on the vertical transport from the boundary layer to higher altitudes because ^{210}Pb sources are mainly from the ground while ^7Be sources are from the stratosphere and the upper troposphere. Figure 5 represents the monthly mean activity ratio $^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$ in the boundary layer (Opme) and in altitude (puy de Dôme) for the whole period. At the pdD, the activity ratio is rather stable throughout the year around 0.1. On the contrary, at Opme, the ratio varies within the seasons. It is equivalent to the pdD level during spring and summer but higher in autumn and winter

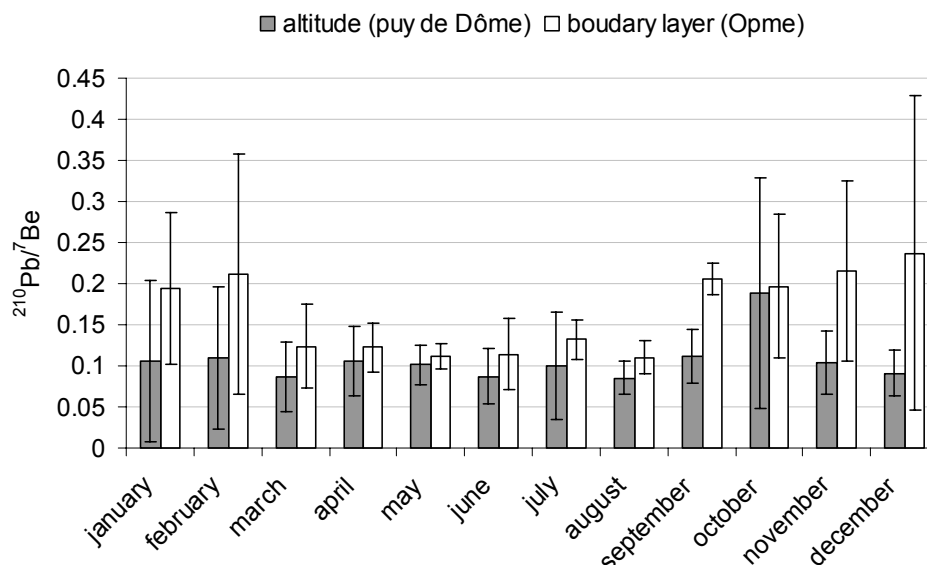


Figure article1-5. Monthly mean of the isotopic ratio ($^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$) at Opme and puy de Dôme. The black line is the isotopic ratio at the puy de Dôme and the grey line is the isotopic ratio at Opme.

Two periods can be distinguished: one with similar low activity ratios on both sites during summer and one with different activity ratios during winter. This feature was not observed for the ^{210}Pb neither for the ^7Be alone. Both ^{210}Pb and ^7Be have seasonal pattern with higher activity levels during summer. The main difference is the ratio between summer and winter (see table 2). Both radionuclides have an amplitude of 1.5 at the pdD while the activity ratio remains constant (ratio of 0.09 in summer and winter). At Opme, the ^7Be varies by a factor of 2 between winter and summer whereas the ^{210}Pb has a factor of 1.2. This implies that the activity ratio changes along the year. Because of their different sources in the atmosphere, their ratio is hence representative of the mixing degree between the free troposphere and the boundary layer. When pdD is in the boundary layer, the $^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$ ratio is low, and at the same value than the one measured at Opme. When pdD is above the boundary layer, the ratios differ with a higher level at Opme. Thus, we can hypothesize that the pdD is located at the interface of free troposphere and boundary layer in spring and summer whereas in autumn and winter, it is more often in the free troposphere.

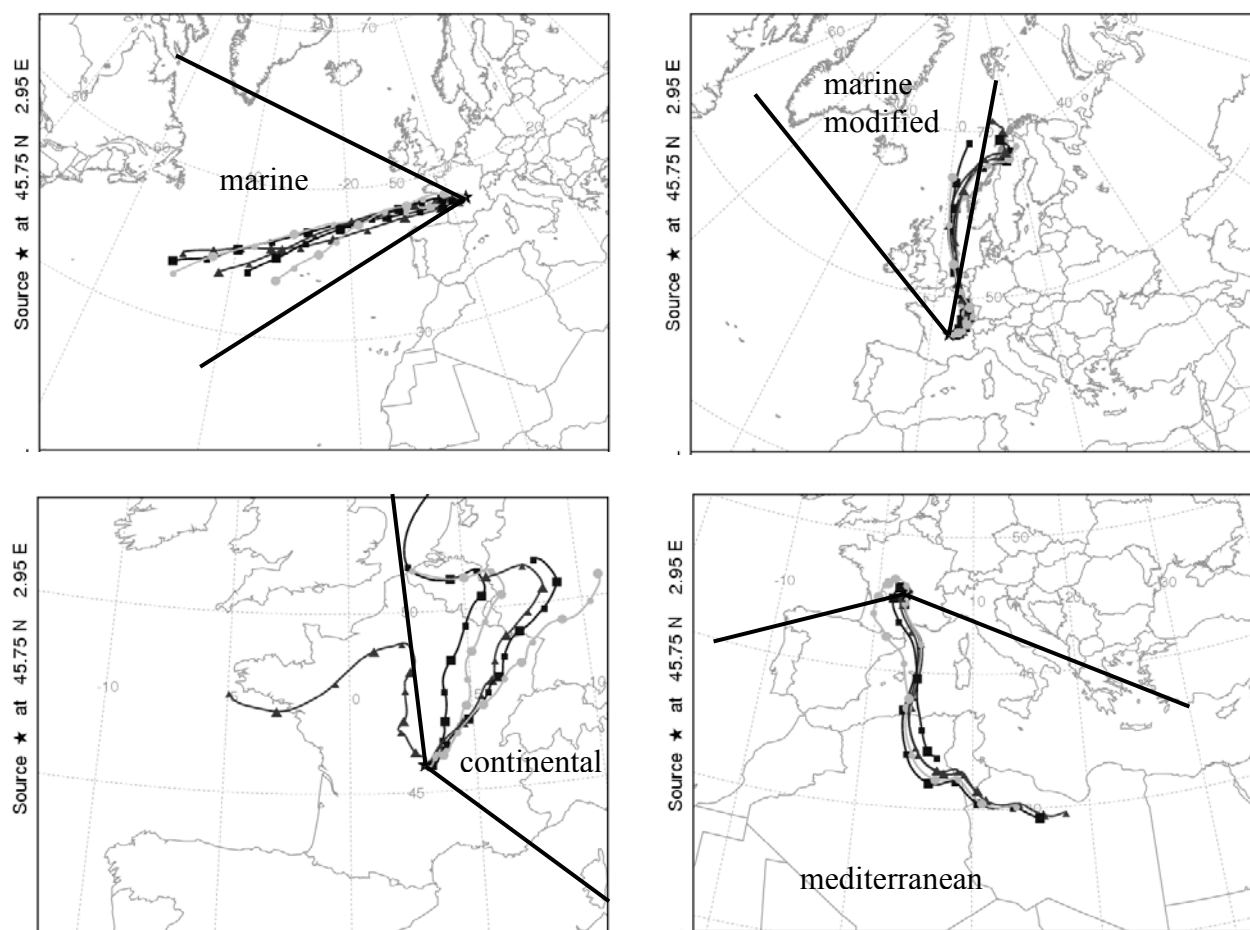
Table article1-2. Summer/winter ratios of activity levels for ^7Be , ^{137}Cs and ^{210}Pb at puy de Dôme (in black) and at Opme (in grey).

| | | Be-7 | Pb-210 | Cs-137 |
|---------------|-------------|------|--------|--------|
| $\frac{s}{w}$ | Puy de Dôme | 1.51 | 1.52 | 1.58 |
| | Opme | 2.09 | 1.22 | 0.81 |

2. Influence of air masses origin

2.1. Air masses classification

Air mass five-day back trajectories were calculated using the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) (Draxler and Rolph, 2003; Rolph, 2003) for the sampling period of the filters. The air masses are classified following their origin (figures 6) if they are homogeneous during the three sampling days, if not, they are classified as undefined. The sector “marine” is represented by marine air masses, the sector “marine modified” is represented by marine air masses with anthropogenic influence (North of Europe), the sector “continental” is composed air masses which have not passed over the sea at least in the three days before sampling. The air masses of the sector “Mediterranean” are African and Mediterranean air masses.



Figures article1-6. Example of backward trajectories for each sector.

2.2. Results

We can note that for the beryllium-7, the activity levels are similar whatever the origin of the air masses whereas for the lead-210 and the cesium-137, there are some differences between the different sectors of air masses ([table 3](#)).

Table article1-3. Mean and standard deviation of activity levels ($\mu\text{Bq.Nm}^{-3}$) of ^7Be , ^{137}Cs and ^{210}Pb and the activity ratio in function of the air masses origin at the puy de Dôme (in black) and at Opme (in grey).

| | Sectors | ^{210}Pb | ^7Be | ^{137}Cs | $^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$ |
|------|---------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------------------|
| pdD | Marine | 443 ± 347 | 5688 ± 3082 | 0.36 ± 0.34 | 0.07 ± 0.03 |
| | Marine mod. | 544 ± 315 | 6746 ± 3183 | 0.38 ± 0.32 | 0.08 ± 0.02 |
| | Continental | 1176 ± 428 | 8353 ± 3869 | 0.62 ± 0.37 | 0.18 ± 0.14 |
| | Mediterranean | 924 ± 438 | 7979 ± 3816 | 0.79 ± 0.77 | 0.12 ± 0.04 |
| Opme | Marine | 368 ± 158 | 4075 ± 1162 | 0.19 ± 0.05 | 0.09 ± 0.03 |
| | Marine mod. | 515 ± 187 | 4053 ± 1407 | 0.14 ± 0.05 | 0.14 ± 0.06 |
| | Continental | 986 ± 327 | 4539 ± 2564 | 0.37 ± 0.22 | 0.31 ± 0.23 |
| | Mediterranean | 670 ± 336 | 4438 ± 1874 | 0.25 ± 0.17 | 0.15 ± 0.04 |

For both ^{210}Pb and ^{137}Cs , we observe a maximum activity level in the case of the continental air masses (sectors II and III), in which sources of these radionuclides are dominant compared to marine air masses. High levels of ^{210}Pb and ^{137}Cs associated to sectors II and III can be attributed to a long time passed over continental areas. High levels of cesium in the sector II can be due to the release made by the biomass burning in Eastern Europe, a clear relationship was observed between ^{137}Cs and levoglucosan, a tracer of biomass burning has been recently demonstrated ([Bourcier et al., to be submitted](#)). This part of Europe is known to have been impacted by Chernobyl's deposition and the soil and biomass contains higher activity levels than in other parts of Europe ([De Cort et al., 1998](#)). In the sector III, the maximum can be a consequence of both the soil's structure and the meteorology in a region which has also been impacted by nuclear tests. From 20 to 30° North latitude, UNSCEAR estimates that depositions from worldwide nuclear tests represent as much as 13 % of the global deposition, mainly in the northern hemisphere. The dust particles can be suspended easily because of dry climate, soil erosion and high winds ([Marticorena and Bergametti, 1995](#) ; [Marticorena et al, 1997](#)).

Furthermore, the variations of the activity ratio can be attributed to changes of air masses. The ratio of $^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$ can be used to determine oceanic versus continental air mass sources

(Benitez-Nelson and Buesseler, 1997), low activity ratio is signature of marine air masses because there is no ^{222}Rn produced over ocean and thus, no ^{210}Pb . We can observe that the lower activity ratio are for the marine and marine modified air masses, then for the Mediterranean air marine and last, the continental air masses have the highest activity ratio.

The difference of activity levels found between air masses is as important as the differences found between seasons. Both parameters are hence to be considered when determining the activity level of a given radionuclide. The whole data set can be analyzed according to both parameters, in order to provide the best characterization of the atmospheric content.

Chapitre III - Composition de l'aérosol

Table article1-4. Mean and standard deviation activity level (number of samples used) of ^{210}Pb , ^7Be and ^{137}Cs ($\mu\text{Bq.m}^{-3}$) at pdD and at Opme according to the season and the air mass origin.

| | | Puy de Dôme | | | | Opme | | | |
|-------------------|--------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | Marine | Marine mod. | Continental | Mediterranean | Marine | Marine mod. | Continental | Mediterranean |
| ^{210}Pb | Winter | 278 ± 247 (8) | 413 ± 223 (5) | 958 ± 233 (6) | 863 ± 276 (3) | 285 ± 133 (4) | 260 ± 71 (2) | 997 ± 553 (3) | 660 (1) |
| | Spring | 501 ± 337 (6) | 581 ± 531 (7) | 1319 ± 381 (9) | 893 ± 614 (8) | 347 ± 140 (3) | 410 (1) | 1025 ± 221 (4) | 405 ± 233 (2) |
| | summer | 675 ± 455 (6) | 570 ± 115 (3) | 480 (1) | 1230 ± 312 (3) | 478 ± 174 (4) | 563 ± 123 (6) | 985 ± 304 (2) | 1140 (1) |
| | autumn | 302 ± 196 (3) | 590 ± 95 (7) | 1295 ± 525 (6) | 887 ± 305 (9) | (0) | 568 ± 218 (6) | 948 ± 363 (5) | 688 ± 353 (4) |
| ^7Be | Winter | 3706 ± 1721 (8) | 6186 ± 2665 (5) | 7793 ± 4688 (6) | 5933 ± 1106 (3) | 2975 ± 479 (4) | 2500 ± 849 (2) | 1413 ± 580 (3) | 4200 (1) |
| | Spring | 6310 ± 3253 (6) | 7169 ± 5235 (7) | 10233 ± 2291 (9) | 8068 ± 4865 (8) | 4100 ± 500 (3) | 4900 (1) | 6425 ± 2277 (4) | 3050 ± 919 (2) |
| | summer | 7867 ± 3339 (6) | 6133 ± 1159 (3) | 3670 (1) | 13233 ± 1305 (3) | 4800 ± 1128 (4) | 4917 ± 1013 (6) | 7000 ± 1556 (2) | 8700 (1) |
| | autumn | 5370 ± 3687 (3) | 6986 ± 1466 (7) | 6873 ± 4327 (6) | 6589 ± 1809 (9) | (0) | 3567 ± 1443 (6) | 3920 ± 1524 (5) | 4125 ± 650 (4) |
| ^{137}Cs | Winter | 0.21 ± 0.17 (5) | 0.22 ± 0.10 (4) | 0.66 ± 0.46 (6) | 0.36 ± 0.27 (3) | 0.17 (1) | 0.16 (1) | 0.59 ± 0.33 (2) | (0) |
| | Spring | 0.30 ± 0.13 (4) | 0.44 ± 0.41 (6) | 0.78 ± 0.33 (9) | 0.66 ± 0.77 (8) | 0.19 (1) | 0.12 (1) | 0.53 ± 0.15 (4) | 0.20 ± 0.18 (2) |
| | summer | 0.65 ± 0.48 (5) | 0.48 ± 0.13 (3) | 0.26 (1) | 1.59 ± 0.96 (3) | 0.20 ± 0.06 (3) | 0.14 ± 0.06 (5) | 0.28 ± 0.01 (2) | 0.55 (1) |
| | autumn | 0.14 ± 0.06 (2) | 0.38 ± 0.39 (7) | 0.40 ± 0.26 (6) | 0.77 ± 0.69 (9) | (0) | 0.14 (1) | 0.19 ± 0.05 (5) | 0.21 ± 0.11 (4) |

The activity levels of ^{210}Pb (Table 4) are higher in case of continental and Mediterranean air masses whatever the season considered. In order to study the importance of the seasonality, we looked at the ratio summer/winter. We focused on continental and Mediterranean air masses because of ^{210}Pb sources. At the puy de Dôme, there is no clear seasonality for Mediterranean air masses. For continental air masses, the activity levels are two times higher in winter compared to summer. This is contrary to what was observed on the whole data set, with a maximum in summer and a minimum in winter. At Opme, we noted equivalent activity levels for continental air masses and activity levels two times higher in summer for Mediterranean air masses. The different seasonality between continental and Mediterranean air masses could be a consequence of soil structure; the emission of ^{222}Rn may differ from ground and clay matrix.

During winter and autumn, the activity levels of ^7Be are similar whatever the origin of the air masses (table 4). In spring, the sectors I, Imod and III are equivalent whereas the activity levels of the sector II are higher. We observe some differences for spring and summer with higher activity level for sector II in spring and for sector III in summer. This could be due to the latitudinal dependence of ^7Be (Kathren, 1984).

As for ^{210}Pb , we choose to look at the summer to winter ratio to study the seasonality of ^{137}Cs . We looked for air masses with crustal influence (Imod, II and III) because of ^{137}Cs sources that can feed the atmosphere through resuspension and biomass burning. For marine modified and Mediterranean air masses at the puy de Dôme, the activity levels are higher in summer than in winter, as observed for the whole data set. For continental air masses, the ratio is inverse to the one observed for the whole data set: ^{137}Cs winter activity levels are about two times higher than during summer. This can be due to the fact that in winter, the wood heating is more important and increase the activity levels by biomass burning. This winter increase is not observed on the whole data set because activity levels are dominated by Mediterranean ^{137}Cs .

To determine the most predominant parameter, we compared the standard deviations of the different cases. We found that the standard deviations were smaller (from 1% to 38%) when both seasons and origin of air masses were taken into account than when just one parameter was considered. It means that both parameters should be taking into account to minimize the range of values obtained.

Conclusions

The long term analysis of ^{137}Cs , ^{210}Pb and ^7Be at two different altitudes were performed over 3 years. A seasonal variation of all radionuclides was observed with maximum in the warm season and minimum in winter but less marked in the boundary layer than at higher altitude. The seasonal variation of the radionuclides can be attributed to seasonal variations in the atmospheric dynamics (boundary layer height), seasonal variations of sources or sinks. The ^7Be activity levels are higher at the pdD altitude than in the boundary layer station Opme whatever the season. This can be explained by the source of ^7Be located in the stratosphere and the upper troposphere. Due to its long half life time, ^{210}Pb is well mixed within the troposphere, and the pdD/Opme ratios of ^{210}Pb are observed to be close to 1 and rather stable from season to season. On both sites, ^{210}Pb is observed to be maximum during spring and autumn and minimum during winter. Because of the very different origins and life times of ^7Be and ^{210}Pb , the activity ratio $^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$ is indicative of the degree of mixing between the boundary layer and the air mass at the pdD altitude.

The ^{137}Cs has also higher activity levels at the puy de Dôme than at Opme, we attribute this behaviour to some long range transport events. Both lead-210 and cesium-137 have sources related to the soil. Nevertheless, in that study, we observed different behaviour for these two nuclides. This can be due to the spatial homogeneity of the lead's sources whereas cesium's sources are more heterogeneous because of nuclear tests fallout following average rain amount and release from the Chernobyl accident. On average, the activity levels are 1.5 times higher at the pdD than at Opme. We can notice that the gap between pdD and Opme is higher in winter and autumn, this can be explain by the development of the boundary layer which is smaller during these two seasons.

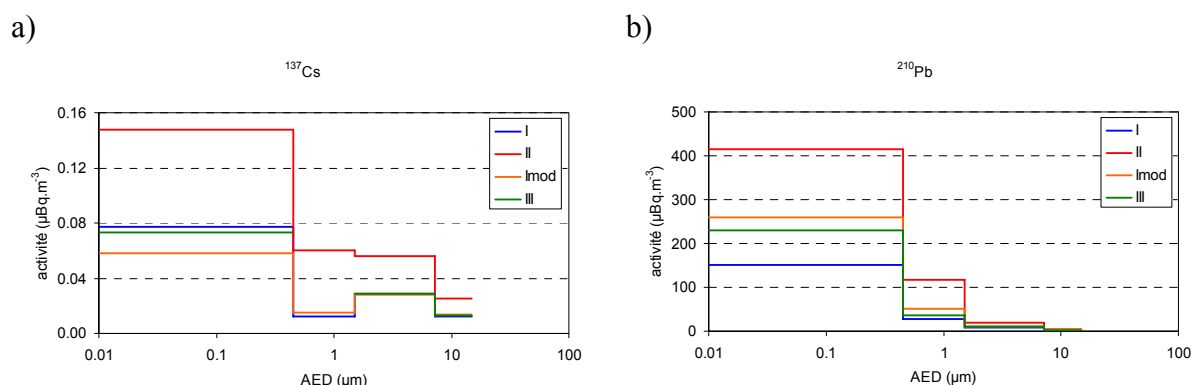
Concerning the influence of the origin air masses, the analysis of backward trajectories points out to high activity levels for continental air masses and low levels for marine air masses for the ^{137}Cs and the ^{210}Pb but no trend in case of ^7Be . We noted it was not a significant parameter for the study of ^7Be whereas it is a relevant parameter to better characterize the activity levels of ^{137}Cs and ^{210}Pb . We observed high activity levels in case of samples which spent time over continent. On the contrary, the marine samples had activity levels 2 times lower.

III.4.2 Résumé de l'article

Les niveaux d'activité du ^{137}Cs , du ^{210}Pb et du ^7Be ont été mesurés pendant 3 ans dans deux stations de mesures atmosphériques à l'aide de préleveurs haut volume. Les deux sites sont éloignés de moins de 15 km l'un de l'autre mais situés à des altitudes différentes (puy de Dôme, 1465 m a.s.l. et Opme, 660 m a.s.l.). Les objectifs de ces prélèvements étaient d'une part, de caractériser les niveaux d'activité de ces trois radionucléides (en particulier ceux du ^{137}Cs) et d'autre part, de comparer les niveaux mesurés à deux altitudes différentes afin d'étudier l'homogénéité verticale. Tandis que les niveaux d'activité du ^{210}Pb sont similaires au puy de Dôme et à Opme ($720 \pm 440 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ et $620 \pm 300 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ respectivement), nous avons constaté des niveaux d'activité supérieurs au puy de Dôme pour le ^{137}Cs et le ^7Be ($0.50 \pm 0.47 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ et $6900 \pm 3460 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ respectivement) comparé à Opme ($0.24 \pm 0.14 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ et $4170 \pm 1710 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ respectivement). Dans le cas du ^7Be , ce n'est pas étonnant puisqu'il est produit dans la haute atmosphère et possède donc des niveaux d'activité qui augmente avec l'altitude. Pour le ^{137}Cs , cela signifie que ses sources sont plus importantes en altitude qu'au niveau de la couche limite, ce qui met en évidence l'impact du transport longue-distance de particules marquées en ^{137}Cs à des altitudes élevées. Les niveaux équivalents du ^{210}Pb entre les deux sites sont dus au fait que ses sources sont homogènes spatialement. Les radionucléides naturels présentent une évolution saisonnière avec un maximum en été et un minimum en hiver. Ces variations sont observées sur les deux sites et sont dues à des sources plus importantes l'été. Dans le cas du ^{137}Cs , les variations saisonnières avec un maximum en été et un minimum en hiver ne sont observables qu'au puy de Dôme. Les niveaux d'activité du ^{137}Cs sont constants à Opme. En ce qui concerne l'influence de l'origine des masses d'air, nous avons observé que les niveaux de ^7Be étaient constants ($6870 \pm 3450 \mu\text{Bq.m}^{-3}$) quelle que soit l'origine de la masse d'air alors que les niveaux d'activité du ^{137}Cs et du ^{210}Pb sont supérieurs dans le cas des masses d'air ayant une origine continentale ($0.33 \pm 0.20 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ et $870 \pm 360 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ respectivement) par rapport aux masses d'air marines ($0.16 \pm 0.05 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ et $450 \pm 190 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ respectivement). Ce résultat n'est pas surprenant puisque les stocks du ^{137}Cs et du ^{210}Pb susceptibles de réalimenter le compartiment atmosphérique se trouvent sur les continents alors que le compartiment source du ^7Be est exclusivement la haute troposphère et la stratosphère. Nos différentes observations, concernant l'évolution saisonnière ou l'origine des masses d'air, sont donc en accord avec la répartition des stocks des différents radionucléides étudiés.

III.4.3 Résultats complémentaires

Les échantillons prélevés aux Cézeaux et issus de l'impacteur 4 étages ont permis d'étudier la distribution en taille des niveaux d'activité du ^{210}Pb et du ^{137}Cs . Ces échantillons ont été prélevés durant une année et rassemblés par étage et type de masse d'air. Il y a 6 échantillons dans le cas des masses d'air marines (I), 8 échantillons pour les masses d'air marines modifiées (Imod), 9 échantillons dans le cas des masses d'air continentales (II) et 7 échantillons pour les masses d'air méditerranéennes (III). Compte tenu du temps de demie vie du béryllium (environ 53 jours), il n'a pas été possible d'étudier sa distribution en taille. Les résultats sont présentés sur les figures III-17.



Figures III-17. Distribution en taille du ^{137}Cs (a) et du ^{210}Pb (b) aux Cézeaux en fonction du caractère marin (I), continental (II), marin modifié (Imod) et méditerranéen (III) de la masse d'air, en $\mu\text{Bq.m}^{-3}$.

Les deux radionucléides présentent un mode submicronique, avec des niveaux d'activité plus importants dans le cas des masses d'air continentales, en accord avec les conclusions de l'article de la section précédente. D'autres études ont conclu à des diamètres submicroniques pour le ^{137}Cs (Baklanov and Sorensen, 2001 ; Bondietti et al., 1988 ; Ooe et al., 1988) et pour le ^{210}Pb (Marley et al., 2000 ; Winkler et al., 1998 ; Reineking et al., 1995 ; Bondietti et al., 1987, 1988 ; Knuth et al., 1983 ; Sanak et al., 1981 ; Moore et al., 1980). Dans le cas du ^{210}Pb , la taille submicronique peut s'expliquer par son processus de formation. Celui-ci est un produit de la chaîne de désintégration du ^{222}Rn (émanation gazeuse), il est donc issu de la phase gaz. Le processus de condensation se fera préférentiellement sur la plus grande surface disponible, à savoir le mode d'accumulation (voir section I.2.1). Dans le cas du ^{137}Cs , cela est également une conséquence de son mode de formation. Il est issu majoritairement de combustion de biomasse (voir section III.5.2), processus qui produit

majoritairement des particules submicroniques, et non de l'érosion des sols, processus mécanique qui conduit à la formation de particules supermicroniques. Il est surprenant de constater que pour les particules supermicroniques, les niveaux d'activité les plus importants sont observés pour le secteur continental. Cela remet en question l'origine saharienne des particules supermicroniques de ^{137}Cs dans l'atmosphère et serait plutôt remise en suspension par le biais des feux ([Gaudichet et al., 1995](#); [Pio et al. \(2008\)](#)).

III.5 Analogie composés chimiques / radionucléides

Le paragraphe suivant décrit les relations entre les différents composés mesurés dans la phase aérosol. Ce travail a pour but de mettre en évidence des relations entre les radionucléides (le césium en particulier) et des composés organiques ou ioniques plus faciles à quantifier qui pourraient servir de traceurs dans les études de lessivage, et qui permettent de mettre en évidence des sources communes entre certains composés et les radionucléides.

III.5.1 Relations observées

De l'automne 2005 à décembre 2007, pour le site du puy de Dôme, les niveaux d'activité du ^7Be , du ^{210}Pb et du ^{137}Cs ont été comparés aux concentrations des différents composés ioniques et carbonés. Le sulfate, le nitrate et l'ammonium ont été regroupés sous la dénomination « anthro. ». Les niveaux d'activité ont été représentés en fonction des concentrations des composés ioniques, les coefficients de corrélation sont résumés dans le tableau III-6 en fonction des saisons.

| R | | OC | EC | Anthro. | K ⁺ |
|-----------|-------------------|-------|-------|---------|----------------|
| hiver | ⁷ Be | -0.10 | -0.44 | 0.11 | 0.01 |
| | ¹³⁷ Cs | 0.54 | 0.08 | 0.52 | 0.56 |
| | ²¹⁰ Pb | 0.22 | -0.47 | 0.62 | 0.69 |
| printemps | ⁷ Be | 0.05 | -0.05 | 0.34 | 0.30 |
| | ¹³⁷ Cs | 0.05 | -0.04 | 0.11 | 0.68 |
| | ²¹⁰ Pb | 0.14 | 0.07 | 0.32 | 0.48 |
| été | ⁷ Be | 0.34 | 0.20 | 0.14 | 0.20 |
| | ¹³⁷ Cs | 0.59 | 0.24 | 0.42 | 0.01 |
| | ²¹⁰ Pb | 0.57 | 0.46 | 0.07 | 0.07 |
| automne | ⁷ Be | -0.27 | -0.12 | 0.09 | 0.10 |
| | ¹³⁷ Cs | 0.00 | -0.14 | -0.05 | 0.09 |
| | ²¹⁰ Pb | 0.12 | 0.27 | 0.40 | 0.23 |

Tableau III-6. Coefficients de corrélation des droites radionucléides = a x inorganiques + b, au puy de Dôme. Les corrélations significatives sont représentées en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et les hautement significatives sont en bleues (plus de 99% de confiance).

Le ¹³⁷Cs et le ²¹⁰Pb se trouvent corrélés principalement à des composés submicroniques (anthropiques et potassium). Ces corrélations avec les composés anthropiques peuvent être dues à un effet de surface. Le ¹³⁷Cs et le ²¹⁰Pb condensent sur la surface des aérosols. La surface disponible la plus importante se trouve sur le mode d'accumulation, qui est le mode prédominant en surface pour les composés anthropiques. Avant l'installation du diamètre de coupure à 1 µm sur la ligne de prélèvement des aérosol, nous avons observé une corrélation représentative à plus de 99% (R = 0.60) entre le césium et le calcium. Cette corrélation entre le ¹³⁷Cs et le Ca²⁺ est due au phénomène de remise en suspension de matière minérale. En effet, le césium présente une forte affinité avec la structure argileuse des sols et compte tenu des conditions météorologiques particulières, les sols notamment africains peuvent être remobilisés facilement (Marticorena and Bergametti, 1995 ; Marticorena et al, 1997) contrairement aux sols européens. La corrélation entre le ¹³⁷Cs, le ²¹⁰Pb et le K⁺ semble indiquer que les feux de biomasses sont une source de césium et de plomb. Les feux de biomasse ont été envisagés comme source de césium au cours d'un travail de modélisation de Wotawa et al. (2006). Afin de confirmer cette hypothèse, une analyse du levoglucosane, un traceur de feux de biomasse, a été réalisée. Le levoglucosane a montré une saisonnalité avec un minimum de mai à septembre et un maximum d'octobre à avril (section III.3.2.2). La comparaison des niveaux de ¹³⁷Cs avec les concentrations de levoglucosane sur ces différentes périodes présente des coefficients de corrélation (R = 0.57 et 0.39 pour les deux hivers et R = 0.60 pour l'été) statistiquement représentatifs à plus de 95% de confiance. Cela

tend à confirmer que les feux de biomasses sont une source significative de césium atmosphérique.

La comparaison des niveaux d'activité du ^{137}Cs avec le levoglucosane et le calcium terrigène a fait l'objet d'une publication. Les corrélations en fonction des saisons et de l'origine des masses d'air y sont étudiées afin de mieux connaître les différentes sources de ^{137}Cs . Un résumé est présenté à la fin de l'article.

III.5.2 Article 2

Experimental evidence of biomass burning as a source of atmospheric Cesium, puy de Dôme (1465 m a.s.l.), France

Bourcier, L.¹, Sellegri, K.¹, Masson, O.⁴, Zangrando, R.^{3,4}, Barbante, C.^{3,4}, Gambaro, A.^{3,4},
Pichon, J.-M.¹, Laj, P.^{1,2}.

¹ Laboratory of Physical Meteorology, University Blaise Pascal / CNRS,
24 avenue des Landais, 63 177 Aubière cedex, France

² Department of Environmental Sciences, University of Venice, Ca' Foscari, 30123 Venice, Italy

³ Institute for the dynamics of Environmental Processes-CNR, University of Venice, 30123 Venice, Italy

⁴ French Institute of Radioprotection and Nuclear Safety (IRSN), BP 3, 13 115 Saint Paul lez Durance, France

Abstract

The presence of Cesium-137 (¹³⁷Cs) in the environment is mainly due to past nuclear tests and accidental reactor releases. Due to the half-life of ¹³⁷Cs (30.2 y), amounts of this radionuclide releases are in fact still detectable in soils, and at trace levels in the vegetation and atmosphere. Since the middle of the 90's (Todorovic et al., 1999; Fogh et al., 1999; Lee et al., 2002; Hernández et al., 2005), the presence ¹³⁷Cs in the atmosphere have long been attributed to the resuspension of terrestrial dust. Recently, modelling studies have demonstrated that an additional and possibly dominant source of this anthropogenic radionuclide was biomass burning (Wotawa et al., 2006). Here, we report the variations of atmospheric ¹³⁷Cs concentrations over a 2-years period at the puy de Dôme (1465 m a.s.l.), France in correspondence with measurement of the aerosol chemical composition, in particular with indicators for biomass burning (levoglucosan and potassium) and soil dust (calcium). Temporal co-variations of these elements in addition to back-trajectories are used to identify common source emissions. Significant correlation is found between these elements. Hence, we experimentally confirm the modelling study by Wotawa et al. (2006) that the atmospheric ¹³⁷Cs is partly released by the biomass burning. In addition, we observed that the correlations between the ¹³⁷Cs concentrations and levoglucosan and non-sea-salt non-mineral K⁺ differ according to the season, indicating that the biomass burning source is season-dependant.

I. Introduction

Cesium-137 (^{137}Cs) is a fission product of great concern due to its quite long physical half-life of 30.2 years and its high bioavailability. ^{137}Cs is water-soluble and can rapidly integrate the biological cycles and accumulate in terrestrial ecosystems, behaving in a very similar way to that of potassium (Hernández et al., 2005). The atmospheric nuclear weapons tests carried out in the 1950s and 1960s up to 1980, led to a global contamination with fallout of radionuclides, especially in the northern hemisphere. Additional contamination in Europe occurred after the Chernobyl accident in 1986.

Atmospheric monitoring of ^{137}Cs has been initiated in Europe in the 60's to monitor fallout from nuclear tests. Before 1986, atmospheric ^{137}Cs fell steadily to minimal values in 1985. The Chernobyl reactor accident in 1986 caused an increase (up to a factor of 5) in average annual doses from fallout in that year (Strand et al., 2002). Since then, atmospheric concentrations are back to very low concentrations but monitoring programs have been pursued mainly in the framework of a nuclear emergency response system as well as monitoring radioecological survey of industrial release. In France, beyond such networks, the OPERA network (Observatoire PERmanent de la RAdioactivité) is devoted to routine characterization of low activity level in the environment and scientific purposes on transfer of radionuclides. This network is made of 9 atmospheric monitoring stations, one of which is the puy de Dôme station.

Since ^{137}Cs has reached a very low level in the atmosphere, it can be considered as a tracer for usually resuspension, transport and deposition processes. In the past, soil resuspension has been considered as the dominant source of atmospheric ^{137}Cs (Fogh et al., 1999; Todorovic et al., 1999; Lee et al., 2002; Hernández et al., 2005). However, resuspension of soil dust as the exclusive source of atmospheric ^{137}Cs has recently been questioned and airborne ^{137}Cs increases have been recently shown to be linked to biomass burning events by using a modelling approach and comparisons with measured ^{137}Cs activity levels (Wotawa et al., 2006). ^{137}Cs is mainly stored in soils and vegetation (Baklanov and Sorensen, 2001). Fires can mobilize radionuclides from contaminated biomass through suspension of gases and particles in the atmosphere or solubilization and enrichment of the ash. It is considered that 40-70% of the ^{137}Cs stored in the biomass is lost to the atmosphere during fires (Amiro et al., 1996). However, very few experimental evidences exist to prove

that ^{137}Cs stored in the biomass can impact on atmospheric levels of radionuclides on a global scale through wildfires. Actually, long term monitoring of ^{137}Cs activity levels with a low detection limit has rarely been published, and to our knowledge, concomitant measurements of ^{137}Cs and levoglucosan have not been performed at the same location, especially not at high altitudes.

For that purpose, we investigated co-variation of ^{137}Cs with those of specific atmospheric tracers for soil dust (Ca^{2+}) and for biomass burning (levoglucosan and K^+). Calcium is contained in most soils and has been very often used as an indicator for terrigenous emissions (Chiapello et al., 1997). Levoglucosan (1,6-anhydro-D-glucopyranose) is a by-product of cellulose pyrolysis and, because it is emitted in large amounts, is sufficiently stable and is specific to burning cellulose-containing substances, often used as a tracer of biomass burning (Locker, 1988; Simoneit et al., 1989; 1999; Schauer and Cass, 2000; Fraser and Lakshmanan, 2000; Fine et al., 2001; Simoneit et al., 2004). Because potassium is an essential element of vegetation, it is emitted during biomass burning specifically in flaming combustion (Leslie, 1981; Cooper et al., 1981; Andreae, 1982). However, K^+ is less specific than levoglucosan for tracing biomass burning because K^+ is present also in sea sprays and soil dust.

The main goal of this paper is therefore to provide experimental evidence for ^{137}Cs emission from biomass burning and to discuss whether concurrent measurements of ^{137}Cs and combustion tracers can be used to better understand the temporal variability of atmospheric ^{137}Cs and identify the main sources of ^{137}Cs .

II. Experimental

II.1. Sampling site

The measurement site is the altitude site of puy de Dôme (45° 46' 20'' N, 2° 57' 57'' E, 1465 m a.s.l.) research station located in the centre of France, from October 2005 to April 2007. The sampling site is located 20 km west of Clermont-Ferrand, France. The station is a restricted area during winter. During summer, only buses are allowed to access the summit of the mountain, and car access permitted only during spring and autumn. Local contamination of the samples is prevented by the fact that sampling is performed within a military area, not accessible to the public, and several hundred meters away from the parking area. The site lies

in the free troposphere most of the time during the October/March period. During the remaining period, the site is generally under the influence of boundary layer air during the day and free tropospheric air at night ([Venzac et al., 2008](#)).

II.2. Sampling procedure

The aerosol samples are collected at the puy de Dôme atmospheric research station. The measurements of activity levels of ^{137}Cs are performed in the frame of the OPERA network, by the IRSN (Institute of Radioprotection and Nuclear Safety). The aerosol is collected on a weekly basis with a very high volume sampler having a flow rate of $700 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ specifically designed for low level activity environments such as the puy de Dôme. Samplers are located in the vicinity of the station, with an inlet at about 1.8 m above ground level. The filters used are in polypropylene fiber with a minimum collection efficiency of 95% for aerosol diameter higher than 30 nm. Sampling of ^{137}Cs has been initiated in October 2005. In this paper we present results up to April 2007.

Filters sampled for the analysis of levoglucosan are collected with a high volume sampler having a flow rate of $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, which inlet is about 2 m from the ground. The filters used are Borosilicate glass microfibers reinforced with woven glass cloth and bonded with PTFE. For the analysis of the soluble ionic fractions, we use additional teflon filters (flow rate of $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$). The filters samples are performed over a week with the same resolution than the ^{137}Cs and levoglucosan samplings. Note that atmospheric concentrations are normalized to the standard conditions of pressure (1013 hPa).

II.3. Analysis

The ^{137}Cs is determined by γ spectrometry. The analysis is made at the LMRE (Laboratory of Measurement of Radioactivity in the Environment, IRSN) at Orsay, France. Prior to the analysis, the filters are pressed into a tablet of 70 mm in diameter and 10 mm high by means of a thermal press. Gamma counting is performed using a high purity coaxial germanium detector (type N). The method used was already described by [Kerlau et al. \(1999\)](#). Counting time is about 2 to 4 days. Long counting times are required for the detection of ^{137}Cs and the detection limit is $0.2 \text{ } \mu\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$.

The quantification of levoglucosan is done with HPLC-MS. The analysis is performed at the University of Venice (Italy). The method is described in [Zangrando et al. \(in](#)

preparation) and is based on intern standard method. The detection limit is of 3 pg. The mean blank value is of 164 ng of levoglucosan, which is 42 times lower than the smaller concentration.

The analysis of potassium and calcium is performed at the Laboratory of Physical Meteorology (Clermont-Ferrand, France) using the ionic chromatography technique (DIONEX, column CS16 for cations). The method used is adapted from the one of Ricard et al. (2002) and based on a gradient method. The detection limit is 12 and 1.8 µg/L¹ respectively. The mean blank value is of 14 ng of potassium, which is 27 times lower than the mean concentration. The mean blank value is of 500 ng of calcium, which is 1.8 times lower than the mean concentration.

A classification of the samples was made according to their air mass origin. To establish this classification, five-day isobaric back-trajectories were calculated using the HYSPLIT transport and dispersion model on READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) (Draxler and Rolph, 2003; Rolph, 2003) for the sampling period of the filters (ca. 1 week on average). The back-trajectories have been calculated at 00:00 UTC and 12:00 UTC and their ending point is centered at the puy de Dôme.

III. Results

Temporal variability of ¹³⁷Cs, levoglucosan and potassium

The temporal variability of monthly averaged ¹³⁷Cs, levoglucosan and potassium concentrations over the sampling period is presented in Figure 1. In this Figure, we have used the non-sea salt, non mineral fraction of potassium (nss-nm K⁺). We estimated the nss-nm K⁺ using average proportions of K⁺ with respect to Na⁺ and Ca²⁺ in sea water and in soil, respectively (Seinfeld and Pandis, 1998). With the assumption that all Na⁺ is coming from the sea, we obtain:

$$nss - nmK^+ = K_{total}^+ - \left(\frac{K^+}{Na^+} \right)_{seawater} \times Na^+ - \left(\frac{K^+}{Ca^{2+}} \right)_{terrigenous} \times \left\{ Ca_{total}^{2+} - \left(\frac{Ca^{2+}}{Na^+} \right)_{seawater} \times Na^+ \right\}$$

Similarly, we estimated the terrigenous fraction of calcium (noted _{mineral}Ca²⁺) using typical ratio of Ca²⁺ in the sea water with respect to Na⁺ (Seinfeld and Pandis, 1998). With the assumption that all Na⁺ is coming from the sea, we obtain:

$$_{\text{mineral}} Ca^{2+} = Ca_{\text{total}}^{2+} - \left(\frac{Ca^{2+}}{Na^{+}} \right)_{\text{seawater}} \times Na^{+}$$

Significant differences are observed between the variability of ^{137}Cs , levoglucosan and nss-nm K+ concentrations. In case of ^{137}Cs , we observe a maximum of activity level during spring and early summer ($0.42 \pm 0.27 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ and $0.71 \pm 0.43 \mu\text{Bq.m}^{-3}$ respectively) and a minimum in winter ($0.34 \pm 0.25 \mu\text{Bq.m}^{-3}$). This is in agreement with the higher concentrations found in summer for the ionic and carbonaceous compounds for high altitude sites (Kasper and Puxbaum et al., 1998; Cozic et al., 2007; Pio et al., 2007, Bourcier et al. in preparation). This feature is linked to both variability of the boundary layer height and changes in emission intensity (Venzac et al., 2009).

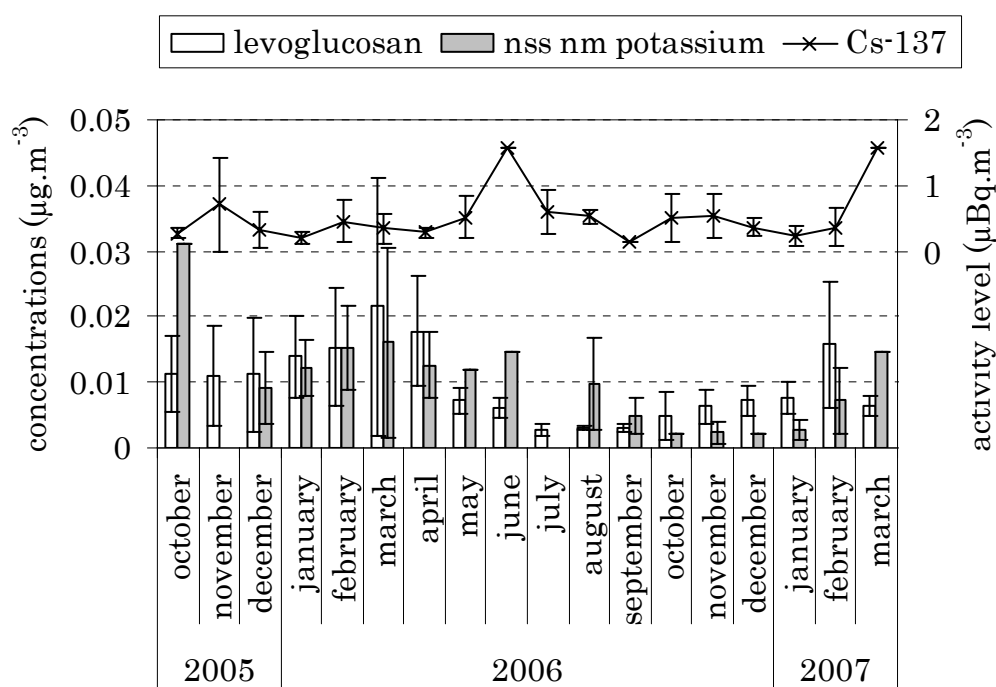


Figure article2-1. Monthly mean concentrations of levoglucosan and nss nm K+ ($\mu\text{g.m}^{-3}$, histograms on the left axis) and of activity levels ($\mu\text{Bq.m}^{-3}$, curve on the right axis) of ^{137}Cs at the puy de Dôme.

For levoglucosan, a seasonal pattern is clearly observed with a maximum in late winter and spring ($11.7 \pm 7.7 \text{ ng.m}^{-3}$ and $15.2 \pm 12.6 \text{ ng.m}^{-3}$ respectively) and a minimum in late summer and autumn ($4.0 \pm 1.8 \text{ ng.m}^{-3}$ and $7.1 \pm 5.8 \text{ ng.m}^{-3}$ respectively). A similar seasonal behaviour was already observed at various sites with a maximum in winter and minimum in summer

(Puxbaum et al., 2007; He et al., 2006; Fine et al., 2004). Levoglucosan is linked to wood combustion confirming the strong impact of biofuel combustion in the winter/spring atmosphere at regional scale (Sciare et al., 2008).

The nss-nm potassium has similar variations to that of levoglucosan, with maximum in spring ($17.9 \pm 9.3 \text{ ng.m}^{-3}$) and a minimum in and autumn ($7.9 \pm 10.7 \text{ ng.m}^{-3}$). These variations are different from those of total potassium observed at the Jungfraujoch (3454 m a.s.l.), Switzerland (Cozic et al., 2007) with a maximum in summer and a minimum in winter. The ratio nss nm K^+ /levoglucosan shows a significant seasonal variation, it is comprised between 0.3 and 1 from october to march and comprised between 1.5 and 3.5 from april to september. Even though both compounds are considered as biomass durning tracers, their ratio varies according to the fire's type (Pio et al., 2008). From our measurements, we can conclude that during summer, the source of levoglucosan would mainly be flaming fires while during winter, it would be smouldering fires such as domestic wood burning (Pio et al., 2008). We choose to study the biomass burning with the levoglucosan because the observed correlations are better between levoglucosan and OC than between nss nm K^+ and OC; indicating that during more complete combustive processes, levoglucosan is possibly a more reasonable biomass burning tracer (Pio et al., 2008). This observation is the contrary of what was observed in Aveiro, Portugal, during intense forest fires (Pio et al., 2008). Thus, biomass burning is not the only source for potassium.

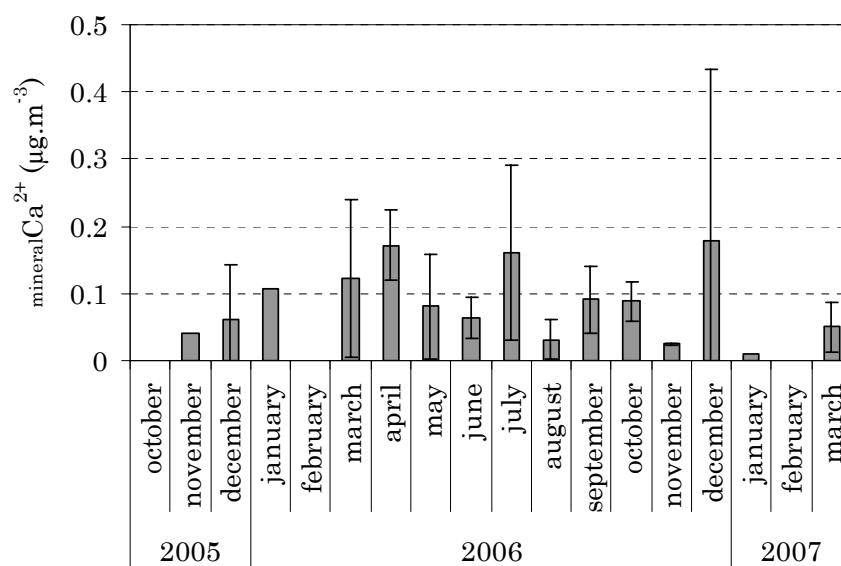


Figure article2-2. Time variations of mineral Ca^{2+} (in $\mu\text{g/m}^3$) at the puy de Dôme.

The temporal evolution of $_{\text{mineral}}\text{Ca}^{2+}$ (figure 2) doesn't present any clear seasonal pattern, which is not in agreement with the seasonal behaviour observed for the total Ca^{2+} at the Jungfraujoch and at various sites within CARBOSOL with maximum in summer and a minimum in winter (Cozic et al., 2007, Pio et al., 2007). The mean concentration of $_{\text{mineral}}\text{Ca}^{2+}$ for the whole period is $0.10 \pm 0.12 \mu\text{g.m}^{-3}$, which is in the same order of what was measured during CARBOSOL project (Pio et al., 2007) and 10 times higher than what was measured at the Jungfraujoch (Cozic et al., 2007).

^{137}Cs sources from resuspension of Saharan dust

Since the middle of the 90's, the presence of ^{137}Cs in the atmosphere has mainly been attributed to the resuspension of soil particles. According to UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation), atmospheric deposition from nuclear tests performed in the northern hemisphere was detected in Africa. At the same time, nuclear tests performed in Northern Africa have likely be a strong source of soil contamination in this area. ^{137}Cs deposits are bonded to the clay matrix. Then, it can be transported either locally, regionally or over long distance as dust particles. We can use $_{\text{mineral}}\text{Ca}^{2+}$ as a tracer of soil resuspension. Elevated concentration of Ca^{2+} at pdD is likely linked to long range transport of mineral dust from the Saharan area.

The figure 3 represents the activity levels of ^{137}Cs versus $_{\text{mineral}}\text{Ca}^{2+}$ from October 2005 to April 2007 for each single sample. In this Figure, a distinction between mediterranean (med) and non mediterranean (no med) air masses is made, based on back-trajectories.

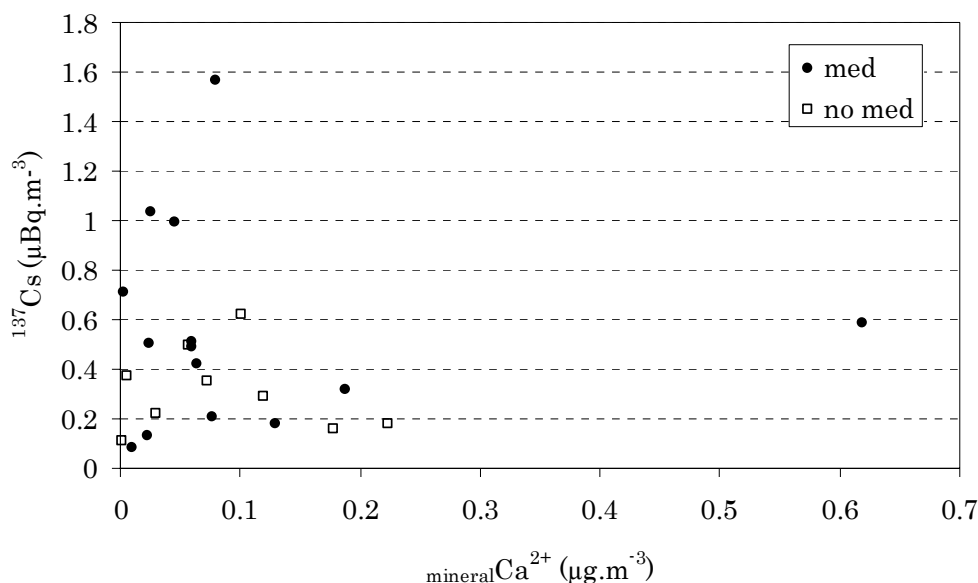


Figure article2-3. ¹³⁷Cs activity levels (μBq/m³) in function of the mineralCa²⁺ (μg/m³) for all the year.

For the whole period, we can note a weak correlation ($R = 0.19$, significant at 80%), which indicates that soil resuspension is not the unique source of atmospheric ¹³⁷Cs. It can be noted that when the Mediterranean air masses are separated from the rest of the other air mass origins, the correlation coefficients are still weak for Mediterranean samples ($R = 0.15$, significant at 45%). However, Mediterranean air masses show higher ratios between ¹³⁷Cs and mineralCa²⁺ compared to other air masses, which may indicate that more cesium is linked to terrigenous calcium in Africa compared to other regions. The weak correlation can be partly explained by heterogeneity of ¹³⁷Cs deposits in Northern Africa. Further analysis of the data set reveals high correlation between mineral calcium and cesium for all air masses during summer periods only ($R = 0.60$, statistically significant at the 95-99 % level), corresponding to the period with most frequent Saharan dust episodes in Western Europe (Marticorena and Bergametti, 1995; Marticorena et al, 1997). This is a consequence of both soil's structure (low humidity) and synoptic meteorology in the Mediterranean region. Soil resuspension in the Saharan area is therefore a predominant source of ¹³⁷Cs in Europe during summer but does not explain winter variability not linked to dust source emission. The lack of relation between mineralCa²⁺ and ¹³⁷Cs for non Mediterranean air masses calls for existence of another source of ¹³⁷Cs.

Biomass burning: a significant ^{137}Cs source

Co-variations of ^{137}Cs and levoglucosan provide information about the winter time source of ^{137}Cs . The activity levels of ^{137}Cs are presented as a function of the levoglucosan concentration (figure 4).

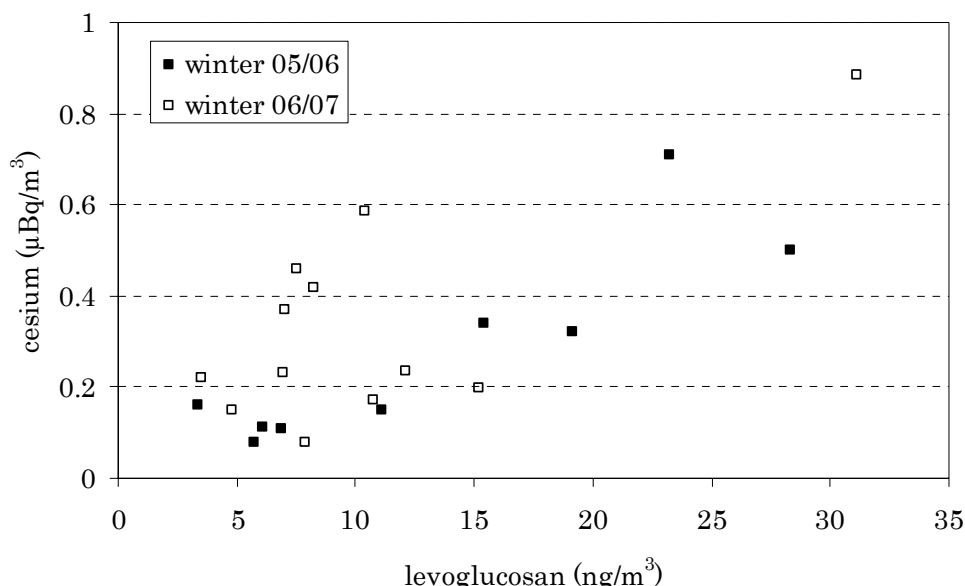


Figure article2-4. ^{137}Cs activity levels in function of the concentrations of levoglucosan during winter 2005/2006 and winter 2006/2007.

Interestingly, no clear correlation between ^{137}Cs and levoglucosan ($R = 0.00$) when considering all samples, even when excluding samples with high concentrations of mineralCa^{2+} ($R = 0.21$). However, an more detailed analysis differentiating samples according to seasons (december to february for winter; march to may for spring, june to august for summer and september to november for autumn) reveals significant correlations for summer ($R = 0.74$, statistically significant at the 90% level) and winter ($R = 0.53$, statistically significant at the 95% level). The different slopes observed for the different seasons can be attributed to the fact that processes involved in joint emissions of ^{137}Cs and levoglucosan may vary from season to season. For example, emission factors for levoglucosan vary according to fire type (Echalar et al., 1995). Similarly, a laboratory study made by Amiro et al. (1996) shows that the losses to the atmosphere increase with temperature and from 40 to 70% of ^{137}Cs in the fuel can be released in the atmosphere, the rest is left behind in the ash. Different transport efficiencies might also contribute to the variability of the ^{137}Cs /levoglucosan ratio. These features can

explain why ^{137}Cs and levoglucosan are not measured in the same proportions throughout the year.

When the data base is arranged by air mass type, we do not find any significative differences between the class of samples which belong to the mediterranean air masses and those for other air mass origins. The main point is that the mediterranean samples can have, in some cases, higher activity levels than for the other air masses. As the levoglucosan concentrations are not higher for mediterranean samples, we can attribute this difference to resuspension soil which occurred in Africa.

During summer, activity levels of ^{137}Cs are correlated to both mineralCa^{2+} and levoglucosan respectively tracing soil dust emissions and biomass burning. This calls for 2 distinct sources of ^{137}Cs . A study of [Gaudichet et al. \(1995\)](#) indicates that African fires induced an intense remobilisation of terrigenous particles deposited on vegetation, which is supported by the observations made by [Pio et al. \(2008\)](#). We hypothesize that part of the mineralCa^{2+} attributed to soil particles can be resuspended by fires and not by direct wind stress on the ground. This can explain the strong correlation observed between Ca^{2+} and levoglucosan in summer samples.

During winter, biomass burning appears as the major contributor to ^{137}Cs , confirming the model study of [Wotawa et al. \(2006\)](#). Because the puy de Dôme lies above the boundary layer during most of the winter period, and because correlation is not linked to a specific air mass, co-variation of ^{137}Cs and levoglucosan indicates a very widespread contamination of burning wood with ^{137}Cs .

IV. Conclusion

Significant co-variation of ^{137}Cs and levoglucosan can be observed in our samples after sorting according to seasons. During summer, increased emissions of both levoglucosan and ^{137}Cs is paralleled with high concentrations of Ca^{2+} indicating concurrent source of ^{137}Cs from both biomass burning and soil resuspension. The distinction between Mediterranean air masses and other air mass types shows that the correlation between ^{137}Cs and levoglucosan stands for dust events, but with a higher ratio of ^{137}Cs to levoglucosan. This would indicate that an additional source of ^{137}Cs is due to resuspension for Mediterranean air masses, but that the biomass burning source still remains important. We choose to study the impact of biomass

burning with the levoglucosan because the correlations were higher between levoglucosan and OC compared to nss nm K^+ and OC, which is the contrary of what was observed in Aveiro, Portugal by [Pio et al. \(2008\)](#).

Lack of correlation with Ca^{2+} during winter along with significant co-variation with levoglucosan indicate that biomass burning is a major source of ^{137}Cs . Identifying the mechanisms by which ^{137}Cs is transferred to combustion wood is beyond the scope of the present study but likely linked to widespread contamination in Europe after the Chernobyl accident. Distinction between residential combustion and natural wood burning cannot be made using our data set. However, a number of previous studies have shown that the residential combustion is a major contributor to particulate levels in Europe ([Hildemann et al., 1991](#); [McDonald et al., 2000](#); [UNECE, 2002](#)). Origin of the combustible wood is difficult to trace but production of wood for residential and industrial use in Eastern European (most likely contaminated by Chernobyl fallout) is substantial and exportation to Western Europe increasing. Clearly, ^{137}Cs from wood combustion does not (and will not) reach activity levels of concern to human health but our study confirms re-emission of ^{137}Cs to the atmosphere and possibly opens new ideas for using ^{137}Cs as a wood combustion indicator in future studies.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) used in this publication. This work has been funded and supported by the Agence gouvernementale De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) and the Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire (IRSN)

III.5.3. Résumé de l'article

Les niveaux d'activité de ^{137}Cs particulaire ont été mesurés pendant un an et demi à la station de recherche du puy de Dôme. Le levoglucosane, un traceur de feux de biomasse, et le calcium terrigène ont également été mesurés dans la phase aérosol. Le levoglucosane présente une variation saisonnière avec un maximum en hiver et un minimum en été tandis que le ^{137}Cs et le mineralCa^{2+} ne présentent pas un comportement saisonnier aussi marqué. Pourtant, pour la première fois, une relation claire entre le ^{137}Cs et le levoglucosane a été observée lorsque l'on sépare le jeu de données en fonction des saisons. Cette observation semble indiquer que les feux de biomasse contribuent significativement au ^{137}Cs atmosphérique à certains moments de l'année. La relation levoglucosane/césium est maximale en hiver et minimale au printemps. Comme les concentrations de levoglucosane demeurent importantes au printemps, nous supposons que tous les types de feux de biomasses ne sont pas sources de ^{137}Cs dans l'atmosphère. Nous avons également observé une bonne corrélation entre le mineralCa^{2+} et le ^{137}Cs , ce qui est cohérent avec le fait qu'une partie du ^{137}Cs est stocké dans les sols, lié à la matrice argileuse, puis remis en suspension par l'action du vent. Nous avons fait l'hypothèse qu'une partie des poussières terrigènes étaient remises en suspension via les feux de biomasse et non uniquement sous l'action érosive du vent sur la surface des sols. La répartition par type de masses d'air n'a pas conduit à meilleurs résultats, ce qui semble indiquer que les corrélations observées sont bien liées aux processus engagés et non à l'origine géographique des particules.

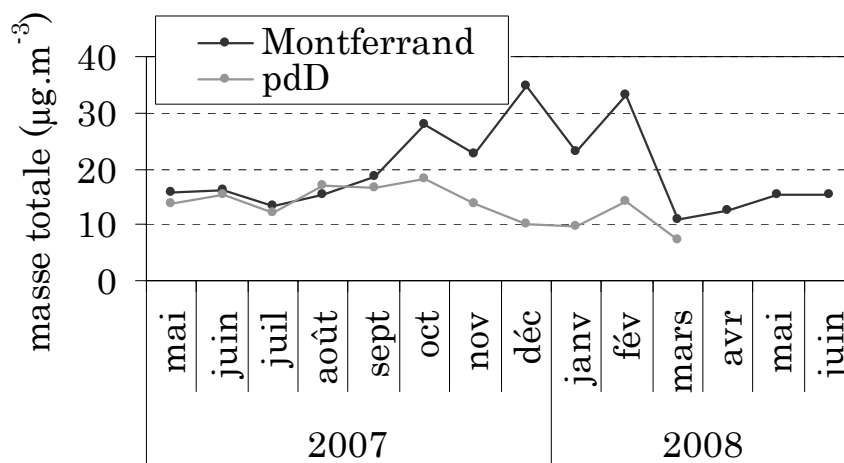
III.6 Etude du transport

III.6.1 Etude des échanges couche limite – troposphère libre (comparaison entre les sites)

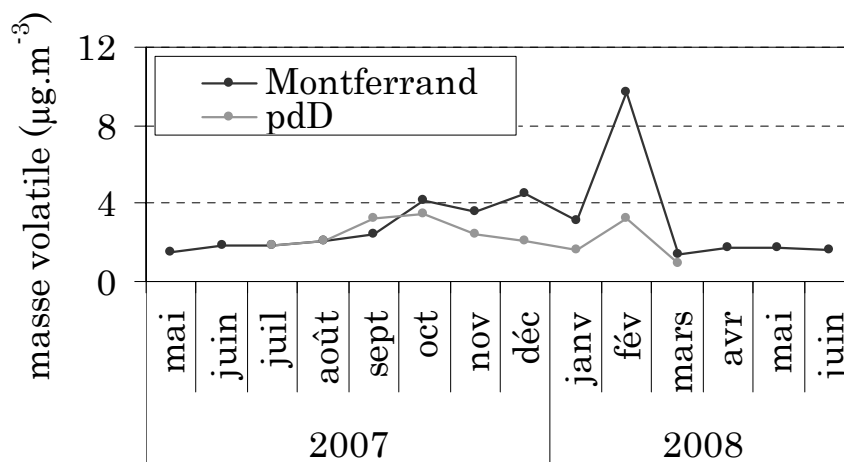
La comparaison des différentes mesures réalisées sur les différents sites pendant au moins une année nous permet d'acquérir des informations supplémentaires quant au transport des masses d'air ainsi que la contribution locale. Si on considère Opme, le puy de Dôme et les Cézeaux, nous avons (dans l'ordre) un site en couche limite peu influencé par les activités anthropiques, un site en troposphère libre qui est peu influencé par l'activité humaine et un site en couche limite influencé par les activités anthropiques.

Dans le cadre du réseau de surveillance Atmo Auvergne, un TEOM FDMS est installé à Montferrand, site urbain proche de Clermont-Ferrand. Nous avons comparé les données du puy de Dôme avec celles de Montferrand afin d'étudier la répartition de la masse de l'aérosol entre la couche limite et le sommet du puy de Dôme. Les moyennes mensuelles sont présentées sur les figures III-18, laquelle représente la concentration massique des particules en fonction du temps sur les deux sites.

a)



b)



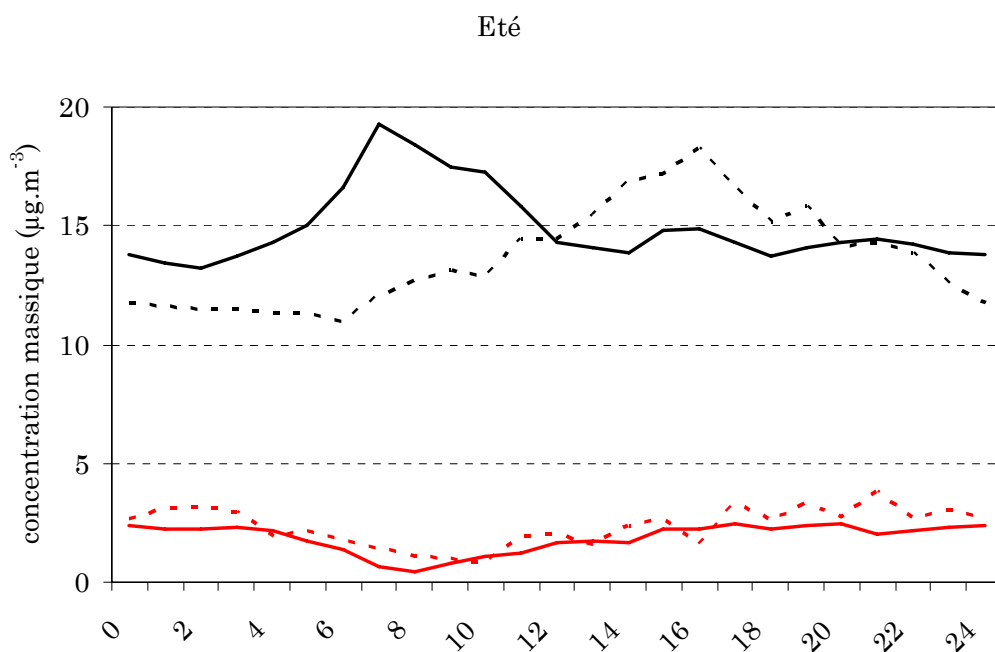
Figures III-18. Concentration en masse (a : totale et b : volatile) de l'aérosol sur les sites de Montferrand et du puy de Dôme.

Les masses totale et volatile de l'aérosol sont équivalentes sur les deux sites de mai à octobre. Il est surprenant de constater que les niveaux de concentrations sont les mêmes à 340 m a.s.l. et 1465 m a.s.l. alors que nous nous attendions à trouver des concentrations bien

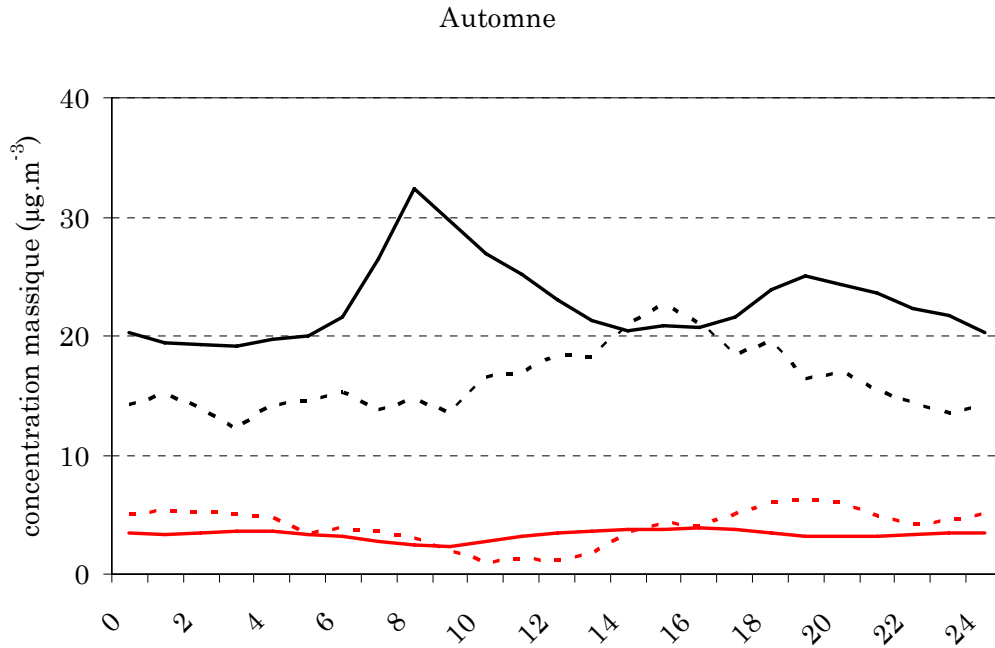
inférieures en altitude. Durant l'automne et l'hiver, les concentrations massiques sont supérieures à Montferrand dans le cas de la masse totale et de la masse volatile.

D'après les modélisations de couche limite (figure II-2), le puy de Dôme devrait se trouver en troposphère libre la nuit quelle que soit la saison. Afin d'étudier la variation journalière de la hauteur de la couche limite en fonction de la saison, nous avons moyenné les concentrations en masse issues des TEOM-FDMS pour chaque heure de la journée suivant les saisons. La figure III-19 montre les variations de la masse (totale et volatile) de l'aérosol au cours de la journée sur les sites de Montferrand et du puy de Dôme pour l'été, l'automne et l'hiver.

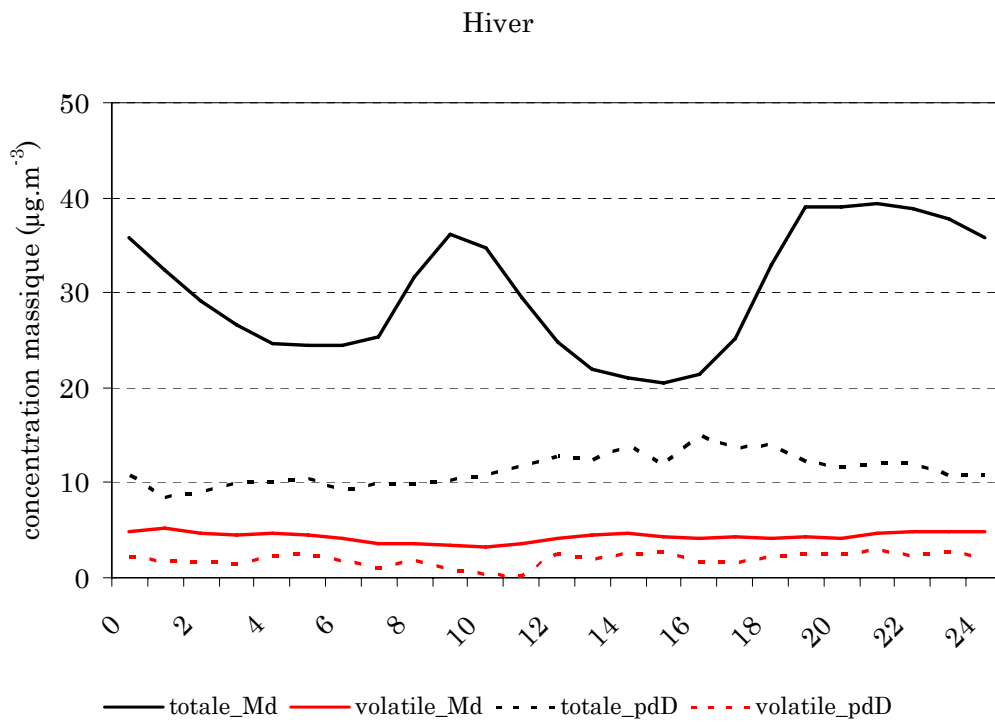
a)



b)



c)

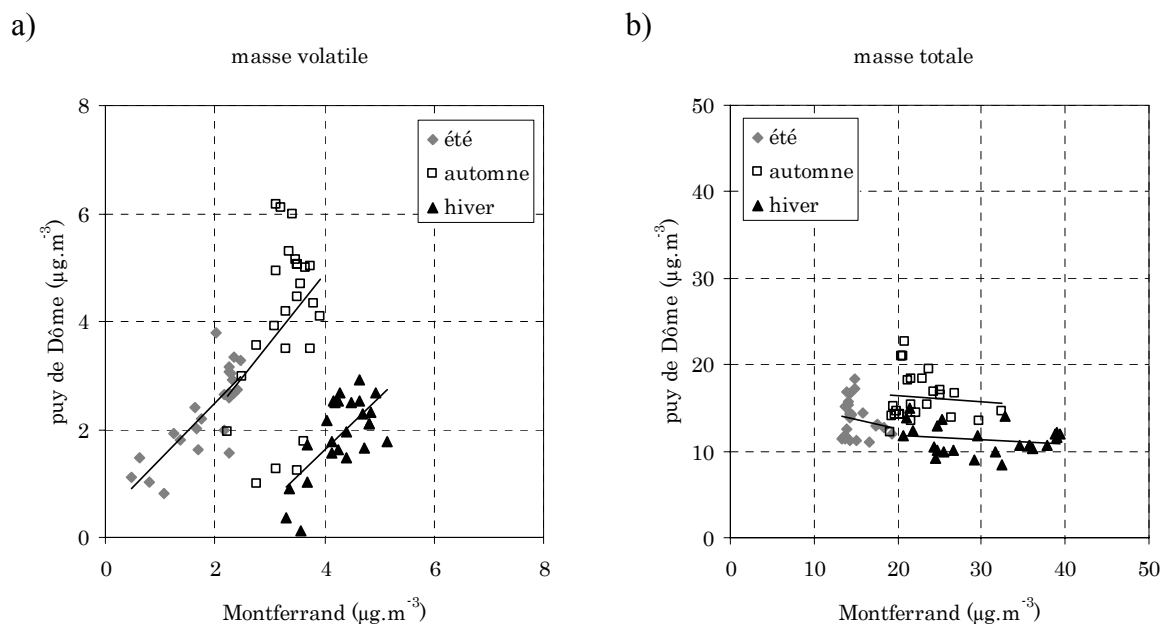


Figures III-19. Moyennes horaires de la masse atmosphérique (totale et volatile) de l'aérosol à Montferrand (trait plein) et au puy de Dôme (en pointillé) en été (a), à l'automne (b) et en hiver (c).

En été, la concentration des particules volatiles suit les mêmes variations tout au long de la journée sur les deux sites : elle est minimum entre 8h et 10h et est constante de 12h à 6h

($2.1 \mu\text{g.m}^{-3}$ à Montferrand et $2.6 \mu\text{g.m}^{-3}$ au puy de Dôme). Les masses totales échantillonnées par les TEOMs sont également similaires le jour (respectivement $15.2 \pm 1.8 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $14.7 \pm 1.8 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour Montferrand et pdD). Il semble donc, à première vue, que le puy de Dôme soit assez fréquemment en couche limite le jour pour que les concentrations soient similaires à celles échantillonnées en couche limite. Toutefois, on observe un décalage temporel important entre le maximum observé en couche limite (vers 07 :00 UTC) et le maximum observé au puy de Dôme (16 :00 UTC) probablement dû au transport vertical mais qui peut également être indicateur d'un aérosol différent entre le pic du matin en couche limite et le pic de l'après-midi au pdD. La nuit (entre 00h et 06h UTC), les concentrations en masse totale sont en moyenne de $14.3 \pm 1.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ à Montferrand et $11.4 \pm 0.3 \mu\text{g.m}^{-3}$ au puy de Dôme, indiquant que le puy de Dôme est plus souvent hors de la couche limite la nuit, comme le montrait la modélisation (section II.2). Nous observons les mêmes comportements en automne et en été, aussi bien pour la masse volatile que pour la masse totale avec des concentrations plus importantes et une différence pdD/Montferrand plus élevée la nuit, marquant une fréquence plus élevée du pdD en troposphère libre. En hiver, les différences entre Montferrand et le pdD sont maximales, autant la nuit que le jour. La fraction volatile du puy de Dôme ($1.9 \mu\text{g.m}^{-3}$) est toujours inférieure à celle relevée à Montferrand ($4.3 \mu\text{g.m}^{-3}$), de même que la masse totale (11.4 et $29.9 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectivement). Lors du projet POVA (Pollution des Vallées Alpines), il a été constaté une influence importante des sources locales sur les niveaux de PM_{10} mesurés à proximité des agglomérations (Aymoz, 2005). Le puy de Dôme n'étant pas proche d'une agglomération, il est peu soumis à l'impact des sources locales, ce qui explique en partie les concentrations plus faibles qui y sont mesurées. La concentration de la masse totale augmente légèrement au cours de la journée au puy de Dôme alors qu'à Montferrand, il y a un maximum à 9h UTC et un à 19h UTC (36.2 et $39 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectivement). Ces pics peuvent être provoqués par le trafic automobile. Quelle que soit la saison considérée au puy de Dôme, les concentrations augmentent de 9h UTC jusqu'à 16h UTC, ce qui indiquerait que le puy de Dôme peut occasionnellement être influencé par une remontée plus ou moins importante de la couche limite à cette période de la journée, même si cette augmentation peut également témoigner de processus de formation photochimique d'aérosols. On observe également que les différences de concentrations entre les deux sites sont les plus importantes de 22h UTC jusqu'à 06h UTC, nous pouvons donc supposer que le puy de Dôme se trouve plus souvent en troposphère libre la nuit, ce qui est en accord avec la modélisation réalisée (figure II-2). Toutefois, lorsqu'on trace les concentrations mesurées au puy de Dôme en fonction de celles

mesurées à Montferrand (figures III-20), nous constatons une bonne corrélation pour la masse volatile mais pas pour la masse totale.



Figures III-20. Masse journalière mesurée au puy de Dôme en fonction de celle mesurée à Montferrand. (a) masse volatile et (b) masse totale.

L'observation de bonnes corrélations pour la masse volatile et l'absence de relation pour la masse totale nous permet de supposer que les sources locales influencent peu la fraction volatile, qui semble être une composante plus représentative de la grande échelle. De plus, nous observons de meilleures corrélations en été. Cela doit provenir de la stabilité atmosphérique qui est plus faible en été et donc induit un meilleur mélange entre les différentes couches atmosphériques. La différence de masse totale entre les deux sites pourrait, à l'inverse de la fraction volatile, provenir principalement de sources locales. A Montferrand, la proximité des sources implique un nombre de particules plus important mais également une présence de poussières supermicroniques plus grande (trafic routier, Pakkanen et al., 2001). Les grosses particules possèdent une faible durée de vie compte tenu de leur vitesse de chute élevée et donc ne parviennent pas jusqu'au sommet du puy de Dôme, ce qui contribue à une différence importante de la masse totale entre les deux échantillonneurs. En ce qui concerne la masse volatile, les pentes sont les mêmes en été et en hiver. Cependant, en hiver, les masses volatiles observées sont supérieures à Montferrand, ce qui pourrait provenir de la contribution locale. En automne, nous sommes dans le prolongement de l'été (même pente) mais les concentrations de matière volatile sont plus importantes à la fois au puy de

Dôme et à Montferrand. Dans ce cas, cela pourrait s'expliquer par des températures plus faibles qui ont pour conséquence une volatilisation moins importante.

Nous allons à présent nous intéresser plus particulièrement à la répartition verticale des différentes espèces chimiques. La comparaison des données issues de la campagne aux Cézeaux (octobre 2007) avec les données du puy de Dôme nous a révélé des différences de concentrations. Le tableau III-7 présente la concentration totale des différents composés ioniques prélevés aux Cézeaux lors de la campagne au mois d'octobre 2007 ainsi que la composition moyenne de l'aérosol au puy de Dôme en automne.

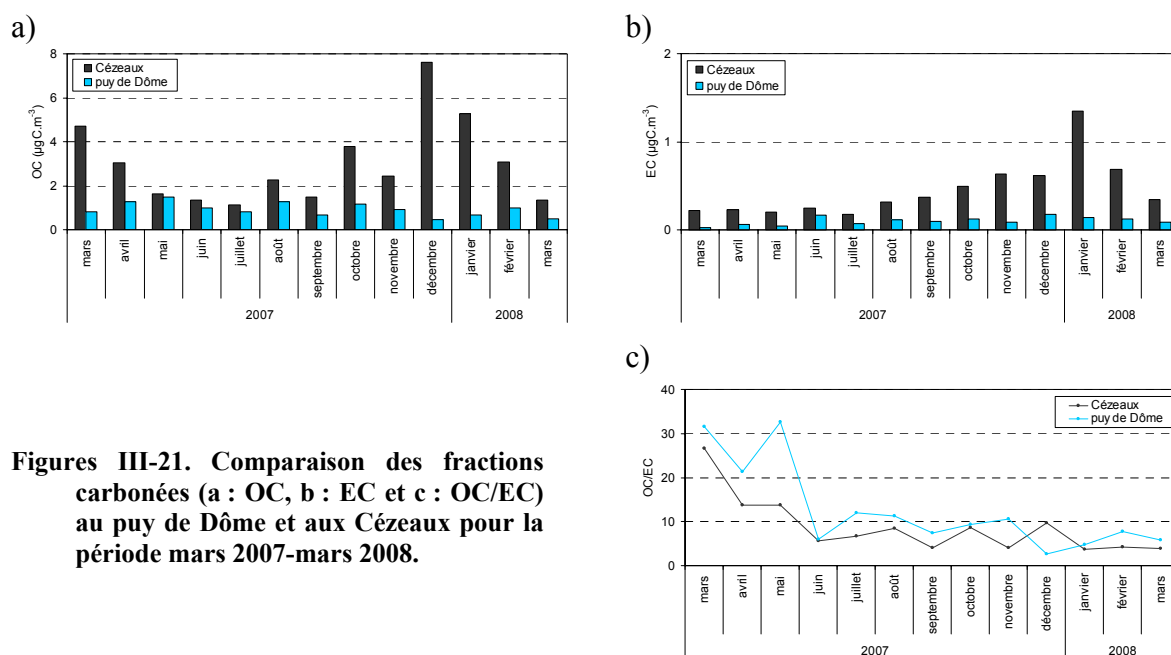
| | | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | C ₂ O ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ |
|---------|-------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| Cézeaux | Jour | 0.058 | 1.69 | 2.26 | 0.082 | 0.40 | 0.68 | 0.087 | 0.063 | 0.36 |
| | Nuit | 0.066 | 1.17 | 2.24 | 0.087 | 0.29 | 0.62 | 0.075 | 0.042 | 0.20 |
| | Week-end | 0.055 | 1.50 | 1.04 | 0.049 | 0.19 | 0.38 | 0.068 | 0.030 | 0.10 |
| | Puy de Dôme | 0.077 | 0.36 | 1.08 | 0.053 | 0.14 | 0.24 | 0.021 | 0.032 | 0.010 |

Tableau III-7. Concentrations totales moyennes des différents composés mesurés aux Cézeaux (couche limite) et au puy de Dôme au mois d'octobre 2007.

La comparaison avec les concentrations mesurées entre le puy de Dôme et les Cézeaux montre que les niveaux de chlore sont équivalents, ce qui n'est pas le cas du sodium avec une concentration 2 fois plus élevée aux Cézeaux pendant la semaine. Il pourrait provenir de la remise en suspension due au trafic routier ([Sunder Raman and Hopke, 2007](#)), même en dehors des périodes de salages des routes. Pour les composés anthropiques (nitrate, sulfate et ammonium), les concentrations sont en moyenne 4, 1.7 et 2.3 (respectivement) fois supérieures aux Cézeaux qu'au puy de Dôme. Cette augmentation est liée à la position en zone périurbaine du site des Cézeaux tandis que le puy de Dôme est peu influencé par les émissions de l'agglomération, car il se trouve en troposphère libre la nuit et à 10 km de Clermont-Ferrand. Les composés minéraux (potassium, magnésium et calcium) se trouvent également 3.6, 1.5 et 2.8 (respectivement) plus concentrés aux Cézeaux. Cela peut provenir d'une activité, notamment routière, plus importante qui favorise la remise en suspension de la matière terrigène aux Cézeaux et une remise en suspension locale négligeable au puy de Dôme.

Nous avons constaté que la composition de l'aérosol est très proche de celle de l'aérosol au puy de Dôme (figures III-16). Nous avons également constaté, section III.3.3, que les concentrations en sulfate augmentaient significativement en été/automne, alors que les concentrations en nitrate variaient moins. Si l'augmentation de la masse en été était uniquement due à un phénomène de transport vertical plus important en été, le rapport des concentrations serait constant, ce qui n'est pas le cas (les rapports $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ sont 2 à 18 fois plus élevés au puy de Dôme). L'évolution du rapport sulfate/nitrate est donc due à une évolution des sources (plus de fertilisation par le sulfate pendant la saison chaude) ou des puits (plus de nitrate en phase gaz par fortes chaleurs) car si la dynamique de la couche limite était seule responsable des concentrations, les rapports entre les composés seraient identiques sur les deux sites.

Les figures III-21 présentent les concentrations des différentes fractions carbonées mesurées au puy de Dôme et aux Cézeaux de mars 2007 à mars 2008.



Figures III-21. Comparaison des fractions carbonées (a : OC, b : EC et c : OC/EC) au puy de Dôme et aux Cézeaux pour la période mars 2007-mars 2008.

Les figures III-21.a et III-21.b mettent en évidence les concentrations en moyenne 4 fois plus importantes aux Cézeaux par rapport au puy de Dôme avec toutefois, des concentrations d'OC similaires de mai à septembre, ce qui est en accord avec les observations faites à partir des mesures de masse totale. Le rapport OC/EC est du même ordre de grandeur sur les deux sites en automne/hiver, mais légèrement supérieur au puy de Dôme en été. Ces observations indiquent que les masses d'air échantillonnées aux Cézeaux et au puy de Dôme

sont de même nature, quoi que plus diluée au puy de Dôme, avec une légère production de OC supplémentaire au puy de Dôme en été.

Les concentrations aux Cézeaux ont été tracées en fonction de celles au puy de Dôme. Par cette méthode, le gradient de concentration entre le puy de Dôme et la couche limite peut s'interpréter comme la pente de la courbe de régression et la contribution locale par l'ordonnée à l'origine. Le tableau III-8 résume les différents coefficients de corrélation obtenus.

| | MAM | | | JJA | | | SON | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | a | b | R | a | b | R | a | b | R |
| NO ₃ ⁻ | 6.75 | 1.69 | 0.33 | 3.02 | 0.03 | 0.74 | 5.97 | 0.76 | 0.33 |
| SO ₄ ²⁻ | 1.45 | 1.34 | 0.58 | 1.78 | 0.92 | 0.85 | 1.53 | 1.47 | 0.61 |
| Ox. | 1.73 | 0.05 | 0.69 | 1.49 | 0.06 | 0.84 | 1.58 | 0.05 | 0.41 |
| NH ₄ ⁺ | 2.20 | 0.53 | 0.48 | 2.85 | 0.28 | 0.78 | 2.64 | 0.52 | 0.49 |
| K ⁺ | 1.82 | 0.03 | 0.64 | 1.43 | 0.05 | 0.9 | 2.78 | 0.06 | 0.62 |

Tableau III-8. Caractéristiques des régressions linéaires (de la forme Cézeaux ($\mu\text{g.m}^{-3}$) = a.pdD ($\mu\text{g.m}^{-3}$) + b) pour les composés submicroniques. Les coefficients R significatifs sont marqués en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et très significatifs en bleus (plus de 99% de confiance).

Nous pouvons constater que les concentrations sont plus importantes aux Cézeaux (pente « a », tableau III-8), ce qui est dû à sa position en zone périurbaine. Les meilleures corrélations sont en été, ce résultat était attendu car la couche limite atteint le sommet du puy de Dôme plus souvent durant l'été par rapport aux autres saisons.

La différence de charge moyenne entre les sites peut être attribuée à la décorrélation entre le site du pdD et les sites de basse atmosphère pendant la nuit, et également à des sources locales de polluants sur les mesures effectuées aux Cézeaux, comparées à celles qui ont été effectuées à Opme. Les sources locales peuvent être interprétées comme l'ordonnée à l'origine des droites représentant la concentration aux Cézeaux en fonction de celle au puy de Dôme (coefficient « b » dans tableau III-8). Nous pouvons constater que la contribution locale en couche limite peut aller jusqu'à $1.7 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les composés anthropiques (nitrate, sulfate et ammonium). Durant l'été, l'apport est moins important par rapport au printemps et à l'automne, ce qui est en accord avec le minimum des concentrations observées en couche limite. La pente peut être utilisée pour décrire le gradient entre les deux sites. Nous pouvons constater que les pentes sont différentes de 1 quels que soient le composé et la saison considérés. En moyenne, les pentes les plus faibles sont en été. Cela signifie que le gradient

est plus faible, ce qui est cohérent avec le fait que le puy de Dôme se trouve davantage en couche limite à cette saison. Réciproquement, les pentes les plus élevées sont en automne, nous observons donc un gradient plus important dû à une hauteur de couche limite plus faible et une stratification de l'atmosphère plus grande en raison des températures plus faibles.

La comparaison des rapports $^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$ entre Opme et le puy de Dôme renseigne aussi sur le degré de mélange entre la couche limite et le sommet du puy de Dôme en raison des sources différentes du ^{210}Pb (provenant de la désintégration du ^{222}Rn , lui-même émis par le sol) et du ^7Be (produit par le rayonnement cosmique dans la stratosphère et haute troposphère). La figure III-22 présente l'évolution des rapports X (pdD) / X (Opme) au cours d'une année moyenne (ce sont les deux années de mesures moyennées), X étant les différents radionucléides étudiés.

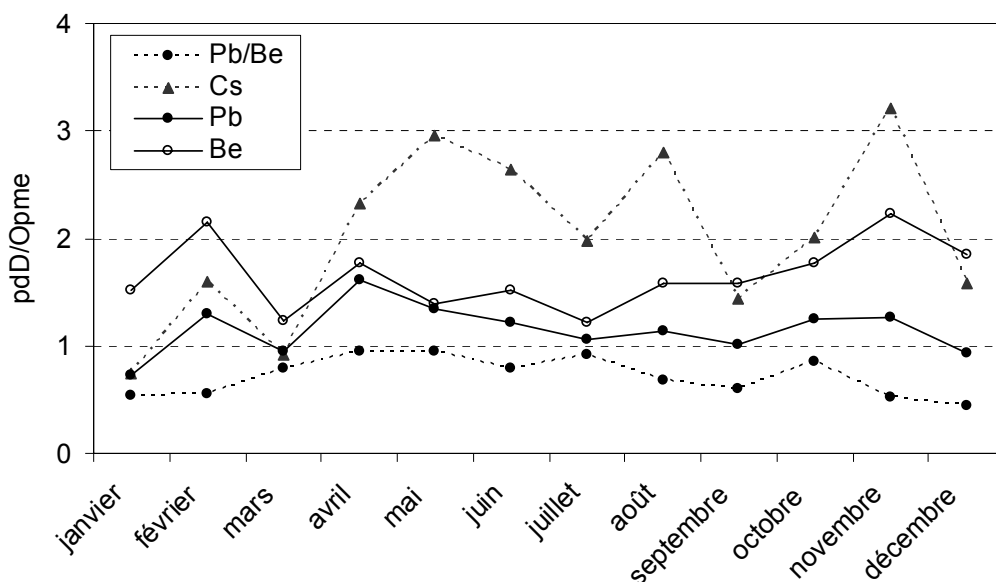


Figure III-22. Rapport puy de Dôme / Opme au cours de deux années moyennées pour le rapport $^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$, le ^{137}Cs , le ^{210}Pb et le ^7Be .

Lorsque le rapport pdD/Opme du $^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$ tend vers 1, cela indique que la couche limite atteint le sommet du puy de Dôme et qu'elle est bien mélangée. D'avril à octobre, le rapport est proche de 1, la couche limite atteint le sommet du puy de Dôme, c'est également en accord avec les résultats de la simulation (figure II-2) qui montrent que la couche limite remonte jusqu'au sommet du puy de Dôme au printemps et en été. De novembre à mars, le rapport est différent de 1, le sommet du puy de Dôme se trouve donc en troposphère libre, ce qui est également en accord avec la modélisation. Toutefois, les rapports de mélange des

radionucléides pris séparément sur les deux sites sont supérieurs à 1, cela indique que les niveaux d'activité restent légèrement supérieurs au puy de Dôme par rapport à Opme, ce qui était attendu seulement pour le ^7Be . Cela signifie que, en été, les fractions sont les mêmes mais avec une amplitude différente. Dans le cas du ^{137}Cs et du ^{210}Pb , cela pourrait provenir du transport longue distance qui présente un impact plus grand en altitude dû à son altitude de transport.

Conclusion

Par définition, la couche limite est la zone de l'atmosphère entre la surface (où la friction ralentit le déplacement de l'air) et l'atmosphère libre où la friction devient négligeable. Elle varie entre 0,5 et 3 km d'épaisseur selon la stabilité de l'air et la rugosité de la surface. Elle est en moyenne de 1 500 mètres. L'étude théorique de cette tranche d'atmosphère divise la couche limite planétaire comme la superposition de deux couches dont les épaisseurs sont très inégales. La couche d'Ekman dans laquelle le vent est causé par un équilibre entre le gradient de pression, la force de Coriolis, et une *portion de la friction diminuant graduellement jusqu'à l'atmosphère libre*. La couche de surface immédiatement au contact du sol et dont l'épaisseur ne dépasse pas le dixième de celle de l'ensemble de la couche limite.

L'analyse des différents constituants, mesurés simultanément au puy de Dôme et soit à Opme soit aux Cézeaux, a permis de faire le constat que les concentrations en composés ioniques et carbonés sont inférieures au puy de Dôme par rapport à Opme/Cézeaux en hiver, mais relativement proches l'été, avec des fractions similaires sur les deux sites. Ceci signifie que l'atmosphère échantillonnée sur le site du puy de Dôme est globalement corrélée à celle qui est directement en contact avec la surface, dans la couche limite pendant les saisons chaudes, indiquant un bon mélange de l'atmosphère jusqu'à l'altitude du puy de Dôme. **Le puy de Dôme étant dans la majorité du temps dans un flux dominant d'ouest, donc en amont du site des Cézeaux, nous pouvons en déduire que la contribution « grande échelle » à la pollution est une composante majoritaire des concentrations mesurées non seulement au puy de Dôme mais aussi en couche limite dans un site péri-urbain.**

Toutefois, pendant les saisons froides, les concentrations supérieures observées sur les sites clairement identifiés en couche limite permettent de supposer que le puy de Dôme n'est pas influencé par la couche limite toute l'année, ni toute la journée, au vu des variations

journalières de la masse totale. La similitude des rapports $^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$ entre le pdD et Opme en été et leur différence pendant l'hiver conforte cette conclusion.

III.6.2 Influence de l'origine de la masse d'air

Les masses d'air ont été classées suivant le découpage décrit section II.3. L'intérêt de cette classification est de mettre en évidence les caractéristiques chimiques propres à chaque type de masses d'air.

III.6.2.1 Cas des composés ioniques

La composition chimique de l'aérosol en fonction du type de masse d'air a été étudiée par le biais de l'impacteur en cascade et des filtres totaux. Ces résultats ont fait l'objet d'un article dont un résumé ainsi que quelques résultats complémentaires sont présentés à la suite de l'article.

III.6.2.1.1 Article 3

Seasonal variation of aerosol size segregated chemistry at the puy de Dôme station, 1465 m a.s.l.

L. Bourcier¹, K. Sellegri¹, P. Laj¹, P. Chausse¹, J. M. Pichon¹

¹Laboratoire de Météorologie Physique, CNRS, Université Blaise Pascal, Aubière, France

Abstract

The size-segregated chemical composition of the aerosol was investigated during one year at the puy de Dôme (1465 m a.s.l.), France. Aerosols have been sampled using low pressure cascade impactor and analyzed for inorganic ions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ and NH_4^+). Aerosols were sampled in different air masses, which can be classified into four different categories according to their origin: marine (I), marine modified (Imod), continental (II) and Mediterranean (III). The total aerosol mass at 50% relative humidity is close to $2.5 \mu\text{g.m}^{-3}$ in I, $4.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ in Imod, $10.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ in II and $8.09 \mu\text{g.m}^{-3}$ in III. The aerosol mass distribution generally exhibits one submicron mode ($0.4 \mu\text{m}$ modal diameter) and one coarse mode ($1.6 \mu\text{m}$). Inside each origin of air masses, seasonal behaviour is observed for anthropogenic compounds with high concentrations in summer and lower concentrations in winter.

I. Introduction

Monitoring the aerosol composition is important to assess its impact on the environment. The size and chemical characteristics of aerosols are of concern for many applications, including climate, meteorology and health. Aerosols play a direct role in intercepting the solar and telluric radiation, and thus influencing the Earth radiative balance (IPCC, 2001). They are also involved in cloud formation processes. The size of aerosols is a dominant parameter determining when they play the role of cloud condensation nuclei (CCN), but also their chemistry is influencing their CCN properties (McFiggans et al. 2006). As a result, both the radiative aspect and hydrological cycle can be influenced by the amount and nature of aerosol particles present in the atmosphere. At last, aerosol particles are inhaled and penetrate the human throat and lungs, where they can affect the lymphatic system and blood vessels of the lung (Iwai, 2000).

Atmospheric particles are found in several size classes ranging from a few nanometers to several tens of micrometers. Their size distributions are fitted in log normal modes classically described as the Nuclei mode ($D_p < 0.1 \mu\text{m}$), accumulation mode ($0.1 \mu\text{m} < D_p < 1.0 \mu\text{m}$) and coarse mode ($D_p > 1.0 \mu\text{m}$) (Whitby et al., 1978). In general, super micron particles (composing the coarse mode) are primarily produced from natural sources (dust and sea salt), while for sub-micron particles, gas-to-particle processes dominate and sources are more complex (Kittelson et al. 2004, Tunved, 2006).

Monitoring over long time periods has been performed at several locations in Europe within the boundary layer (Mészáros et al., 1997; Heintzenberg et al., 1998; Lestari et al., 2003; Jaffe et al., 2005; Kim et al., 2007; Saliba et al., 2007; So et al., 2007), however long term measurement series are scarce at high altitude sites. Kasper and Puxbaum (1998) monitored sulphate, nitrate and ammonium during two years and showed marked seasonal cycles with low concentrations in winter and high concentrations in summer. More recently, Cozic et al. (2007) studied organic and inorganic compounds for seven years and showed that the maximum of TSP mass correspond to highest temperatures but they did find not any year to year trend.

The measurements conducted at the puy de Dôme aimed to a better understanding of the influence of the air mass origin and the importance of the long-range transport on the composition of the aerosol. The present paper summarizes the measurement results based on the size-segregated sampling of ambient aerosols and their inorganic ionic constituents in the $0.03 - 10 \mu\text{m}$ size range.

II. Experimental

II.1. Sampling site and method

The measurements were conducted at the high altitude site puy de Dôme (1465 m a.s.l.) in the center of France, from april 2006 to april 2007. The puy de Dôme is located on a North-South topographic barrier. The sampling site is located at the West of Clermont Ferrand, France. The station is located in a natural background area, restricted during winter and authorized to cars during the spring and autumn period and only to organized buses during the summer period. At the summit ($45^\circ 46' 20'' \text{ N}$, $2^\circ 57' 57'' \text{ E}$), meteorological parameters were monitored, as well as temperature, wind (speed and direction), relative

humidity. The temperature varies between -20 and 10 °C during winter and between 5 and 20 °C in summer. Aerosol sampling inlets (1 meter above station roof) were designed to sample in clear sky conditions as well as cloudy conditions. The wind is coming mainly from West, which form clouds 50% of the time, between November and March, at the summit. The aerosol upper size cut of the sampling line inlet was calculated to be around 20 µm for horizontal 15 m.s⁻¹ wind speed.

The aerosol is collected with a 30 lpm 13-stages low pressure cascade impactor (Dekati) which cutoff aerodynamic diameters were 0.03, 0.06, 0.108, 0.17, 0.26, 0.4, 0.65, 1, 1.6, 2.5, 4.4, 6.8 and 9.97 µm. Sampling duration varied between 3 and 4 days and was performed on a weekly basis for a full year. The collection plates are custom-made out of aluminium foil, blank levels are also performed with a weekly basis.

II.2. Analysis

Collection plates were handled and extracted under a class 100 laminar flow hood. Before sampling, the aluminium foil were washed with MeOH and rinsed with Milli-Q water. Then the collection plates were dried in a class 1000 clean room (T = 22°C +/- 1; ΔP = + 60 Pa; RH = 50% +/-10; LASMEA, Clermont Ferrand, France). Before and after sampling, the collection plates were weighted, using a microbalance UMT2 Metler Toledo, after 24h in the clean room in order to reach the equilibrium temperature and relative humidity. Impaction plates were stored at -4°C before analysis.

The soluble inorganic compounds were analyzed by ion chromatography. The collection plates were extracted in their storage bottle for few minutes using 10 mL of Milli-Q water. Cations (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺) were analysed with a Dionex ICS-1500 chromatograph, using a CS16 column, a CG16 guard column and chemical regeneration was made with a CSRS ULTRA II autosuppressor and a 0.20% MSA eluent. Concentrations of major water-soluble anions (chloride, nitrate, sulphate and oxalate) were determined with a Dionex IC25 chromatograph, using an AS11 column, an AG11 guard column and an ASRS ULTRA II autosuppressor. Injection was performed a KOH gradient and an EG40 eluent generator. Anions and cations are injected in parallel with an AS40 automated sampler with the injection loop of 750 µL.

The collection plate blank arithmetic averages were subtracted from sample concentrations. The contribution of blank collection plates varied according to the chemical species, the highest contribution observed for the less concentration compounds such as chloride and sodium was 3.6 and 4.6% respectively. When lower than the detection limit, samples were levelled at the detection limit obtained by the average blank value. Atmospheric concentrations sampled at the puy de Dôme pressure (around 850 hPa) were normalized to the standard conditions of pressure (1013 hPa).

II.3. Calculation of terrigenous calcium

The terrigenous calcium is estimated by subtracting the sea salt fraction to the total fraction of calcium. The sea salt calcium is calculated with the following expression:

$$Ca_{seasalt}^{2+} = \left(\frac{Ca^{2+}}{Na^{+}} \right)_{seawater} \times [Na^{+}] \quad (\text{Seinfeld and Pandis, 1998})$$

where $Ca^{2+}/Na^{+} = 0.037$ and thus:

$$Ca_{terrigenous}^{2+} = Ca_{total}^{2+} - Ca_{seasalt}^{2+}$$

III. Results

III.1. Total mass seasonal variation

In order to have a global view of the aerosol seasonal variation, the weighted mass was summed up over all impactor stages, for the submicron fraction and the supermicron fraction (Figure article3-1).

Over the whole size range, we observe a maximum during summer and a minimum during winter. This has not always been observed at ground base stations (Sheng et al., 2005; Mészáros et al., 1997; So et al., 2007; Gupta et al., 2007; Kim et al., 2007) where a maximum is usually observed during winter and a minimum during summer. However, the opposite has been observed at high altitude stations such as the Jungfrauoch (3454 m a.s.l.), Switzerland (Baltensperger et al, 1991) and at Manali (2050 m a.s.l.), India (Gajananda et al., 2005), in agreement with our observations.

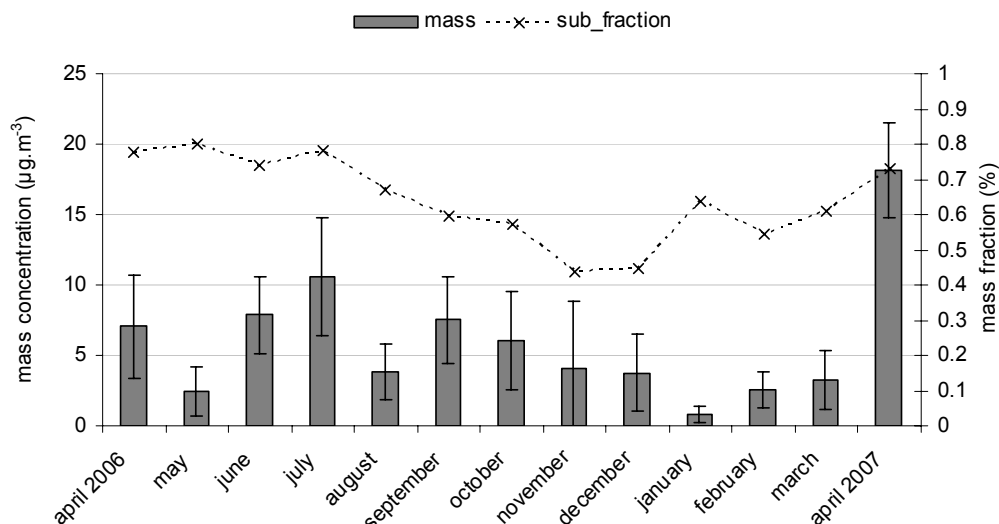


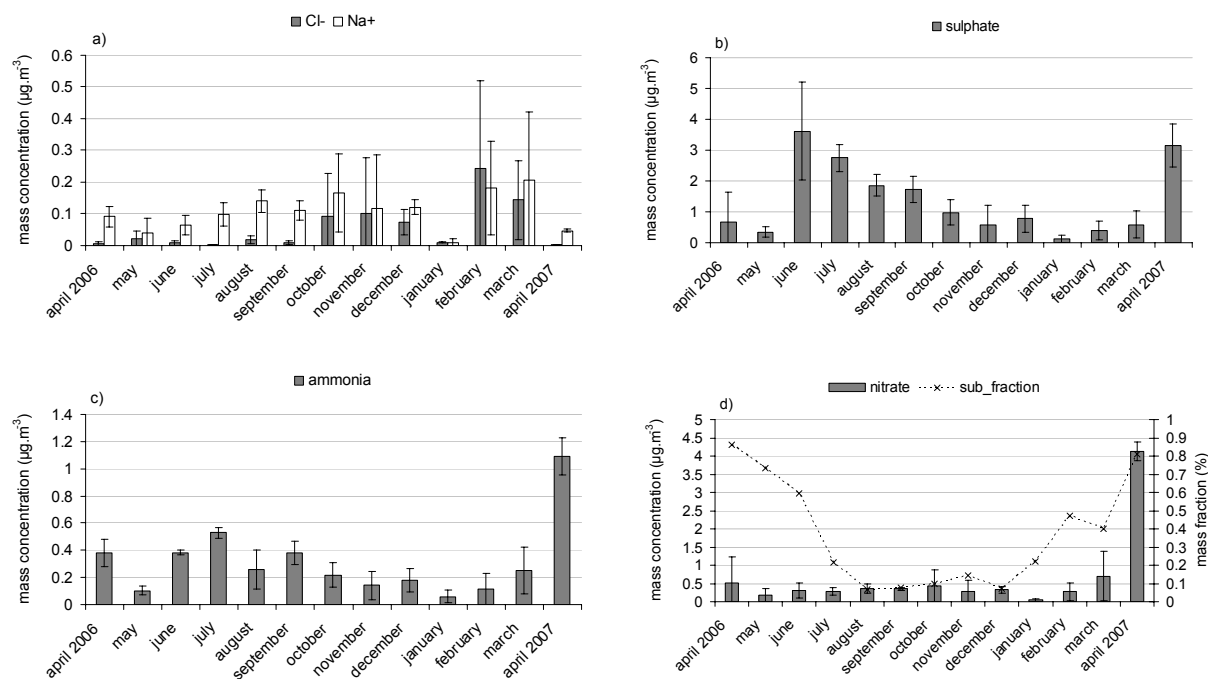
Figure article3-1. Monthly mean of the total weighted mass of the aerosol at the puy de Dôme (histogram) on the left axis. The black dotted line represents the submicron mass fraction, on the right axis.

A seasonality has also been observed on particle number concentrations with a summer number concentrations 4 times higher than winter number concentrations (Venzac et al., 2008). In our case, the total mass JJA/DJF ratio is 3.5, which is similar to ratio for particle number. The submicron fraction of the total weighted mass was calculate by using the ratio of the mass added from the first seven impactor stages ($D_{p50} < 1 \mu\text{m}$) to the total mass. The submicron mass fraction also shows a clear seasonal dependence with a maximal contribution of supermicronic particles to the total mass during winter.

III.2. Inorganic compounds seasonal variations

Sea salt, nitrate, sulphate and ammonium are shown as a function of time on Figure article3-2. As for the total mass, we can observe a maximum in summer and a minimum in winter in the case of sulphate and ammonium but there is a tendency to an inverse seasonal variation of Na^+ and Cl^- (maximum during winter). As for the total mass, the seasonal variation of sulphate ammonium nitrate show an opposite seasonal trend at ground base stations (Mészáros et al., 1997), but a similar trend at the Sonnblick (3106 m a.s.l.), Austria (Kasper and Puxbaum, 1998) and at the Jungfraujoch (3580 m a.s.l.), Switzerland (Cozic et al., 2007). Our measured concentrations are about 10 and 2 to 4 times higher than the ones measured by Cozic et al. (2007) for sea salt and anthropogenic compounds respectively. The

maximum concentrations of sea salt in winter was already observed by [Jaffe et al. \(2005\)](#), they attribute this maximum to higher wind speed during winter.



Figures article3-2. Monthly mean of the atmospheric concentrations for a) sea salt, b) sulphate, c) ammonium and d) nitrate. The left axis are the mass concentration in $\mu\text{g.m}^{-3}$ and the right axis (d) is the mass fraction for the submicron mode. The y-errors bars represent standard deviation of the average mass.

The clear seasonal pattern is observed for the fraction of sub-micron nitrate with a higher contribution of the coarse mode in the autumn period and a higher contribution of the sub-micron mode during the spring period. Nitrate is emitted by anthropogenic sources and it is known to be the most volatile compared to sulphate and ammonia. The reaction of HNO_3 with sea salt has been pointed out in several publications ([Robbins et al., 1959](#); [Martens et al., 1973](#); [Harrison and Pio, 1983](#); [Hillamo et al., 1993](#); [Pakkanen et al., 1996](#); [Plate and Schulz, 1997](#); [Vignati et al., 2001](#), [Sørensen et al., 2005](#)), resulting in a loss of chloride relative to the chloride to sodium ratio in the sea composition. The combination of high levels of sea salt with high levels of nitrate (pollution plume) implies a high fraction of nitrate in the supermicron mode.

The intra-seasonal variability of the aerosol is higher than the inter-seasonal variability. Hence, it is necessary to find parameters which are more pertinent than the season

for describing the aerosol chemical composition. We will in the following sections study the influence of the air mass type on the aerosol composition at the puy de Dôme.

III.3. Origin of air masses

The goal of this classification is to identify air masses with a chemical characterization of the aerosol load. To establish this classification, five-day isobaric back-trajectories were calculated using the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) (Draxler and Rolph, 2003; Rolph, 2003) for the sampling period of the impactor (ca. 3 days on average). The back-trajectories have been calculated at 0000 UTC and 1200 UTC and their end point is centered at the puy de Dôme (45°46'20''N, 2°57'57''E, 1465 m a.s.l.). The air masses are classified following their origin (figure article3-3) if they are homogeneous during the three calculation days. If a change of air mass type occurred, they are classified as undefined.

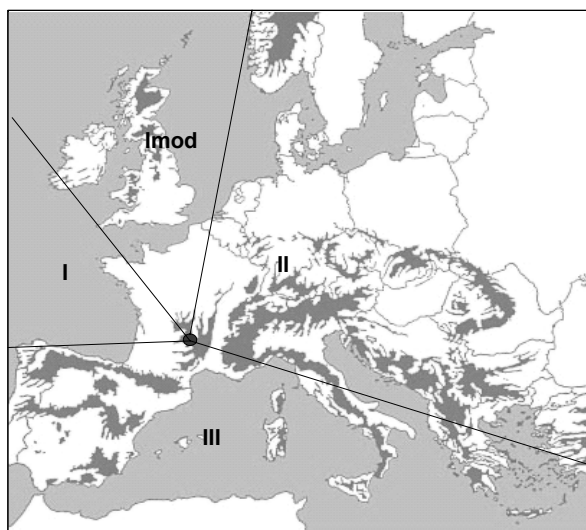
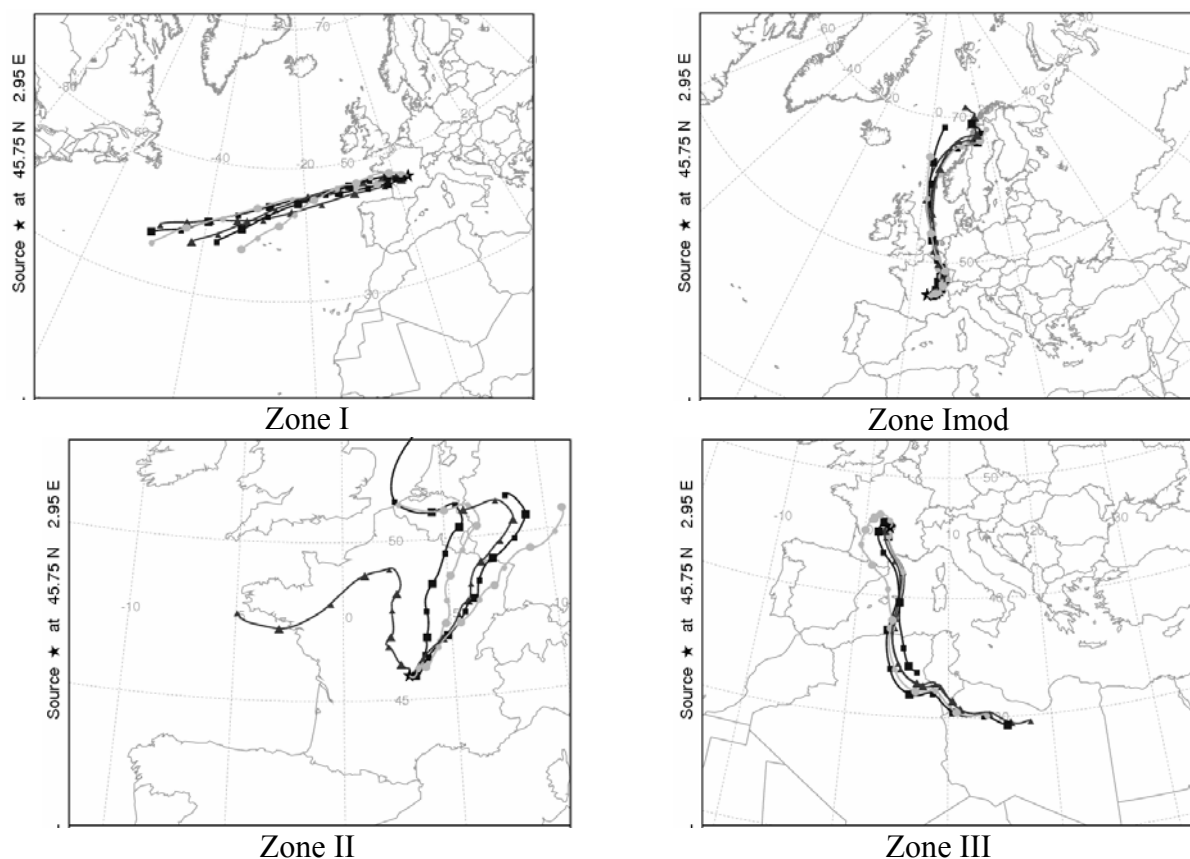


Figure article3-3. Sectors of air masses

These sectors have been selected depending on the main aerosols sources. The sector “marine” (I) is represented by marine air masses, the sector “Imodified” (Imod) is represented by marine air masses with anthropogenic influence (North of Europe), the sector “continental” (II) is composed by continental air masses, characterized by anthropogenic aerosols. In this case, the air masses have not passed over the sea at least in the three days before sampling. The sector “Mediterranean” (III) are Mediterranean air masses, in which dust is expected to contribute significantly to the aerosol load. Typical back trajectories involving a classification in type I, Imod, II or II are shown in Figures article3-4.



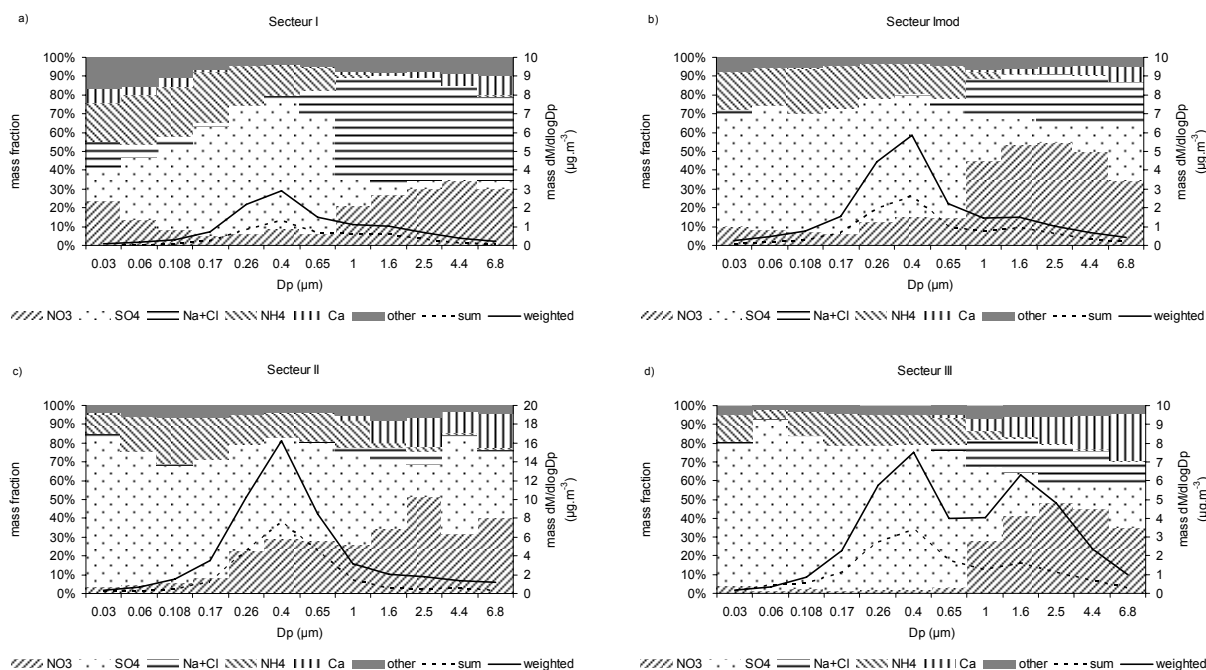
Figures article3-4. Backward trajectories for each sector

Table article3-1 present the number of samples available for each air mass type according to the season (DJF for winter, MAM for spring, JJA for summer and SON for autumn). We first observe that air mass types are not evenly spread over the seasons, which might have influenced the seasonal variability observed in the previous sections. For example, sector III comprises most of the air mass types sampled during autumn, which definitely has an impact on the aerosol mean composition during this season in our data set.

Table article3-1. Number of samples for each season in function of the air mass origin

| Number of samples | Sectors | | | | | |
|-------------------|---------|---|------|----|-----|-----------|
| | all | I | Imod | II | III | undefined |
| Spring | 11 | 4 | 3 | 4 | — | — |
| Summer | 11 | 1 | 2 | 5 | 2 | 1 |
| Autumn | 12 | 2 | 3 | — | 7 | — |
| Winter | 8 | 4 | 3 | — | 1 | — |

Chapitre III – Composition de l'aérosol

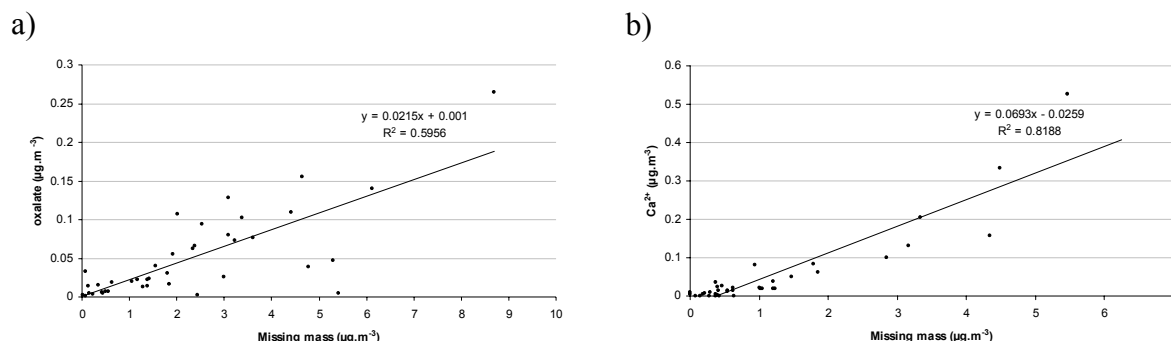


Figures article3-5. Size distribution of the aerosol at the puy de Dôme in function of the air mass origin, a) I; b) Imod; c) II; D) III). The mass fraction is represented by histogram (left axis). The sum of compounds analyzed (black dotted line) and the mass weighted (black plain line) are on the right axis. The compounds presented here are nitrate, sulphate, sea salt, ammonia and calcium. The mention “other” refers to all compounds analyzed with the chromatographic method but not detailed in the study.

Aerosols sampled in marine air masses (figures article3-5.a and article3-5.b) have a coarse mode with a similar amplitude for sector I and Imod and composed of Na^+ , Cl^- and NO_3^- . The presence of nitrate on the coarse mode of sea salt can be attributed to reaction of NO_3^- precursors (e.g., HNO_3 and N_2O_5) with sea salt aerosol Cl^- (Anlauf et al., 2006). We can observe an increase of the accumulation mode (representative of the anthropogenic contribution) for the marine modified air mass (article3-5.b) compared to the marine air mass (article3-5.a), this mode is mainly composed of sulphate and ammonium. In continental air masses (figure XXc), the accumulation mode is maximum (ca. $8.1 \mu\text{g.m}^{-3}$) and the coarse mode not detectable; this is in agreement with the calculations showing that these air masses did not travel above the sea at least three days before sampling. Continental aerosols have experienced the influence of anthropogenic sources which have contributed to the enrichment of the accumulation mode with sulphate, nitrate and ammonium. In the case of Mediterranean air masses (sector III, article3-5d), the aerosol is showing a significant loading in the supermicron range, as well as in the accumulation mode. The coarse mode is mainly composed of Ca^{2+} (mineral material), NO_3^- and Na^+ (originating from the Mediterranean Sea). In Mediterranean air masses, the aerosol is not as loaded with sulphate, ammonium and nitrate as

in continental air masses, but in a similar way than in modified marine air masses. However, in the modified marine aerosol, nitrate is found both in the accumulation mode and in the coarse while in the mediterranean aerosol, it is found only in the supermicron mode.

The difference between the mass weighted and the mass analysed allows us to notice the importance of insoluble fraction (mineral and organic compounds), soluble carbon and water on the whole distribution. An estimate of the influence of water eventually present on impaction foil was done by estimating a growth factor of particles at 50% RH. Most of hygroscopic particles (sea salt) show growth factors equal to 1.00 at 50% RH (Hansson et al., 1998; Krämer et al., 2000; Cruz and Pandis, 2000). At 50% RH, ammonium sulphate particles have growth factors of 1 with increasing RH (Hämeri et al., 2000; Cruz and Pandis, 2000), ammonium nitrate also have a growth factor of 1.00 at 50% RH (Mikhailov et al., 2003). Concerning carbonaceous particles, they have a growth factor of 1 (Weingartner et al., 1997). Finally, a global growth factor at 50% RH would be closed to 1, which that means there is less than 10% by mass of water uptake after sampling and the difference between weighted mass and analyzed mass could not be explain by the presence of water. ECOC measurements were performed on total filter at the puy de Dôme since 2003 (Bourcier et al. to be submitted). OC fraction represents 26.56% and EC fraction represents 0.84% of the weighted mass. In order to better characterize the unanalyzed mass fraction, we represented the oxalate as a function of the missing mass on the submicron mode (figure article3-6.a) and the terrigenous calcium as a function of the missing mass in the supermicron mode (figure article3-6.b). We can notice a good correlation in both cases. That means the submicronic missing mass is mainly due to organic compounds and the supermicronic mass is attributed to mineral particles, which was already observed by Guinot et al. (2007) in China.



Figures article3-6. a) Oxalate (submicron mode) and b) mineral calcium (supermicron mode) concentrations in function of the missing mass of the corresponding mode. The unities are in $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Overall, we note a good coherence between the origin of the air mass calculated with 5-days backward trajectories and the chemical composition of the aerosol. Still, the variability within an air mass is also important, and we conclude that both the season and air mass type should be taken into account in order to reduce our uncertainty in predicting an aerosol chemical composition for given environmental conditions.

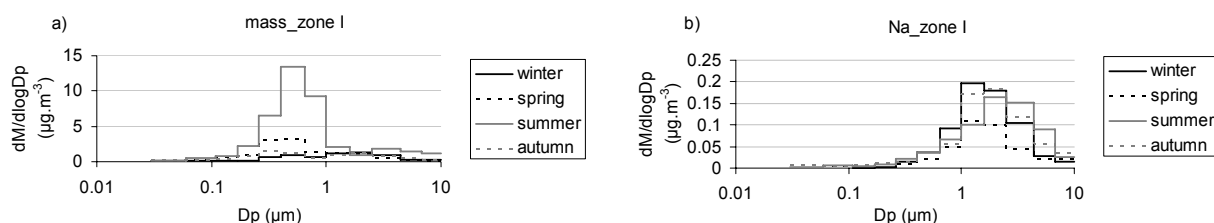
III.4. Seasonality of the aerosol chemical composition for specific air mass types

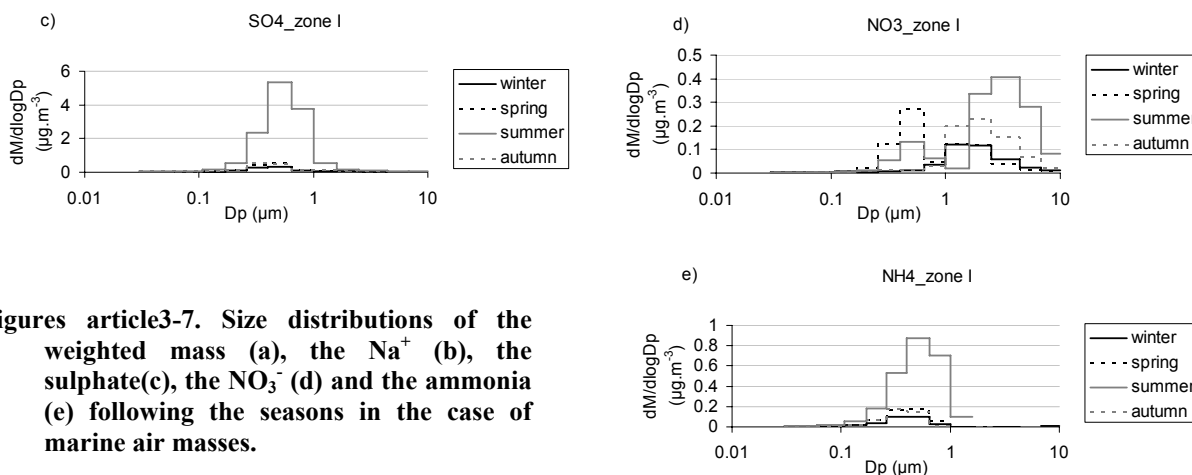
Our data allows us to provide a seasonal pattern of each air mass type identified at the puy de Dôme station (PDD). This is done for the first time to our knowledge for a high altitude station. The mass of the submicron mode is defined as the sum of the mass on the stages 1 to 7 (0.03, 0.06, 0.108, 0.17, 0.26, 0.4, 0.65 μm) and the coarse mode is the sum of mass of the stage 8 to 12 (1, 1.6, 2.5, 4.4, 6.8 μm).

At the end of each section, tables which summarize the aerosol composition are presented (tables article3-2, article3-3, article3-4 and article3-5). The three particles' modes are represented: the Aitken mode (stages 1 and 2), the accumulation mode (stages from 3 to 7) and the coarse mode (stages 8 to 12). The composition is described as mass fraction and the mass weighted is given in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Thus, the sea salt is the sum of sodium and chloride and the non sea salt calcium (nss Ca^{2+}) is the terrigenous calcium (described in the method section).

III.4.1. Marine air masses

Marine air masses have been sampled all year long which enables us to study their seasonal variability. However, during summer, only one sample was of marine origin and discussions relative to this season should be taken with caution.





Figures article3-7. Size distributions of the weighted mass (a), the Na^+ (b), the sulphate(c), the NO_3^- (d) and the ammonia (e) following the seasons in the case of marine air masses.

The aerosol total mass is maximum during summer and minimum during winter for marine air masses, as observed for the aerosol in general at the PDD. Such variations for marine aerosols are observed in the United States National Parks but our concentrations are 3 times higher in summer, equivalent in spring and 2 times lower in winter and autumn (Jaffe et al., 2005). The size distribution is bimodal for all seasons. The submicron aerosol summer maximum is mainly due to anthropogenic compounds (figures article3-7.c and article3-7.e) which increase during the warm season (ca. $2.4 \mu\text{g.m}^{-3}$ for sulphate and $0.46 \mu\text{g.m}^{-3}$ for ammonia) as opposed to the winter ($0.17 \mu\text{g.m}^{-3}$ for sulphate and $0.05 \mu\text{g.m}^{-3}$ for ammonia). The modal diameter for the sum of anthropogenic compounds is $0.4 \mu\text{m}$, which is also the same for each individual anthropogenic compound. Only Nitrate has a bimodal size distribution due to its interactions with sea salt, as already discussed. In fact supermicron nitrate significantly contributes to the coarse mode of particles for the marine air masses sampled at PDD which obviously have been already aged in polluted plumes. The contribution is highest during autumn and summer with a mass fraction of 17.9 and 15.7 respectively of the super micron fraction. During winter, nitrate is less contributing to the total supermicron mass, but still represents 8.3 % of the supermicron mass. Sea salt, represented by the Na size distributions (Figure article3-7.b), does not show a strong seasonality, but appear to be higher during autumn ($0.14 \mu\text{g m}^{-3}$) as opposed to spring ($0.08 \mu\text{g m}^{-3}$) for the whole distribution. This confirms the observation of the seasonality of sea salt at the previous section. Our results can be compared to those of O'Dowd et al. (2004), sampled at the coastal western Irish site of Mace Head. O'Dowd et al. (2004) found a seasonal behaviour of sea salt on the submicron mode with $m_{\text{sea salt}}(\text{sub.}, \text{winter}) = 0.3 \mu\text{g.m}^{-3}$ and $m_{\text{sea salt}}(\text{sub.}, \text{spring through to autumn}) = 0.097 \mu\text{g.m}^{-3}$, which is less marked in our study, our concentrations are

5 and 3 times lower in winter and summer respectively ($m_{\text{sea salt (sub., winter)}} = 0.06 \mu\text{g.m}^{-3}$ and $m_{\text{sea salt (sub., summer)}} = 0.03 \mu\text{g.m}^{-3}$). The modal diameter of sea salt at PDD is $1 \mu\text{m}$ for winter and spring and about $1.6 \mu\text{m}$ for summer and autumn, while O'Dowd et al. (2004) do not have any variations of modal diameter as a function of the season. It can be attributed to different processing of sea salt during summer and autumn. The nitrate is a compound which is emitted by anthropogenic sources and condensed on the surface of particles (Tolocka et al., 2004; Anlauf et al., 2006). In its case (figure 7d), we can observe a bimodal distribution with a mean diameter of $0.4 \mu\text{m}$ in the submicron mode and a mean diameter which vary for the coarse mode ($1 \mu\text{m}$ in winter and spring, $2.5 \mu\text{m}$ in summer and $1.6 \mu\text{m}$ in autumn). The global concentration is due to the sources but the size is due to the available surface. If we consider the coarse mode, we can see a maximum (ca. $0.23 \mu\text{g.m}^{-3}$) in summer, this phenomena point out to the importance of sea salt as a condensing surface. O'Dowd et al. (2004) showed that the most important surface was on the coarse mode and mainly composed by sea salt. The concentrations of anthropogenic compounds are significantly higher at PDD than at Mace Head but as for Mace Head, the highest concentrations of anthropogenic compounds are in summer.

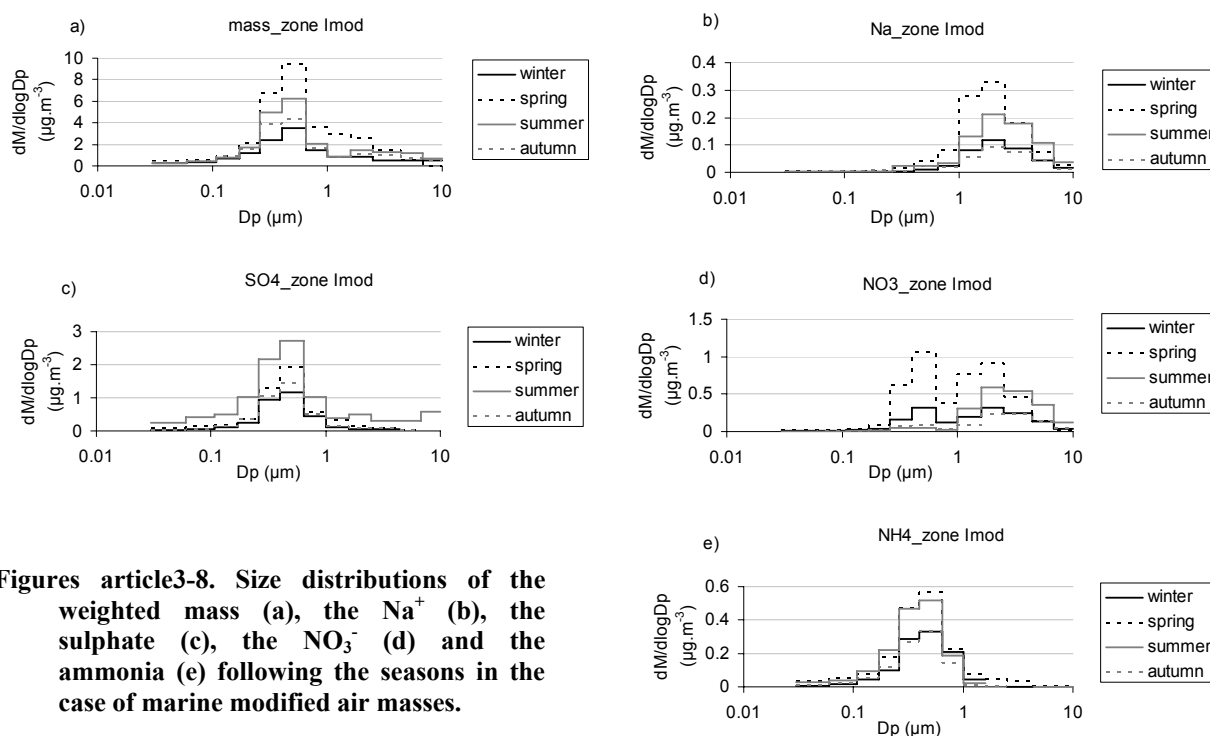
These results can also be compared to the measurements made in winter 2001 and 2000 at PDD. Concerning the composition, our winter measurements are similar to those made by Sellegri et al. (2003); our concentrations are in the same order than the background marine samples for the anthropogenic compounds and for the sodium.

| | | Fractions | | | | | Weighted mass |
|--------|--------|-----------------|--------------------|-----------------|----------|----------------------|---------------|
| | | NO_3^- | SO_4^{2-} | NH_4^+ | Sea salt | Nss Ca^{2+} | |
| Aitken | Winter | 2.15 | — | 1.52 | 0.60 | 4.22 | 0.065 |
| | Spring | 1.93 | 15.39 | 2.79 | 1.70 | — | 0.10 |
| | Summer | 1.57 | 16.35 | 4.05 | 1.41 | — | 0.16 |
| | Autumn | 0.84 | 17.66 | 1.83 | 2.48 | — | 0.13 |
| Acc. | Winter | 2.60 | 33.73 | 11.57 | 12.40 | 3.45 | 0.47 |
| | Spring | 5.43 | 15.24 | 5.30 | 1.30 | 0.09 | 1.76 |
| | Summer | 0.83 | 37.97 | 7.25 | 0.43 | — | 6.32 |
| | Autumn | 1.41 | 31.65 | 9.50 | 4.31 | — | 0.85 |
| Coarse | Winter | 8.30 | 5.52 | 0.30 | 31.38 | 2.21 | 0.81 |
| | Spring | 10.03 | 3.99 | — | 21.99 | 0.35 | 0.61 |
| | Summer | 15.76 | 12.66 | 1.36 | 7.50 | 1.05 | 1.49 |
| | Autumn | 17.94 | 8.13 | — | 34.73 | 1.67 | 0.77 |

Table article3-2. Summary of the composition of the marine aerosol. The compounds are given in mass fractions (%) and the weighted mass is in $\mu\text{g.m}^{-3}$.

III.4.2. Marine modified air masses

The total mass size distributions of aerosols sampled in modified air masses are bimodal with a higher fraction of mass present in the submicron range (figure article3-8.a). The sub-micron modal diameter is $0.4\ \mu\text{m}$ for all seasons. The coarse mode has a modal diameter of $1.6\ \mu\text{m}$, which is also rather constant irrespective of the season, and equivalent to the warm season modal diameter for marine air masses.



Figures article3-8. Size distributions of the weighted mass (a), the Na^+ (b), the sulphate (c), the NO_3^- (d) and the ammonia (e) following the seasons in the case of marine modified air masses.

Hence, sea salt seems also to be processed during winter in modified air masses while it is not for marine air masses. In terms of concentrations, Na shows a maximum in spring (ca. $0.21\ \mu\text{g.m}^{-3}$) and a minimum in autumn (ca. $0.07\ \mu\text{g.m}^{-3}$) (figure article3-8.b), which is not in agreement with the seasonal variation observed for marine air masses. Time spent by marine aerosol over the continent before reaching the sampling location is more variable for modified marine than for marine air masses, which usually have purely western trajectories at high speed. Hence the original signal of marine aerosol is significantly modified during transport and the seasonal variation observed for the marine fraction is not representative of the observations made at coastal sites. Finally, a main difference between marine and modified marine air masses is found with the anthropogenic aerosols present in the marine modified air masses. For the sulphate and the ammonia (figures article3-8.c and article3-8.e), the

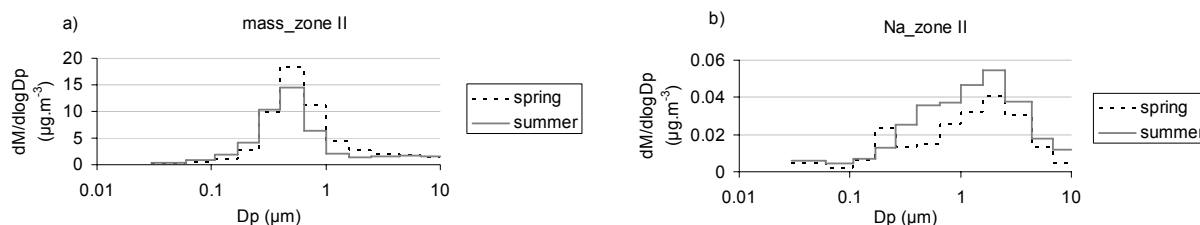
distribution is monomodal with a modal diameter of 0.4 μm . Concentrations of the anthropogenic compounds (sulphate + ammonia) exceed the ones of marine air masses by 0.58 $\mu\text{g.m}^{-3}$ during winter but in summer, we observed the inverse trend with 0.74 $\mu\text{g.m}^{-3}$ more sulphate and ammonia for the marine air masses. In the case of nitrate (figure XXd), we can observe a bimodal distribution with a modal diameter of 0.4 μm in the submicron mode and a modal diameter of 1.6 μm for the coarse mode. The maximum concentration is in spring for both modes. The minimum is in summer for the submicron mode (ca. 0.03 $\mu\text{g.m}^{-3}$) and in autumn for the coarse mode (ca. 0.15 $\mu\text{g.m}^{-3}$).

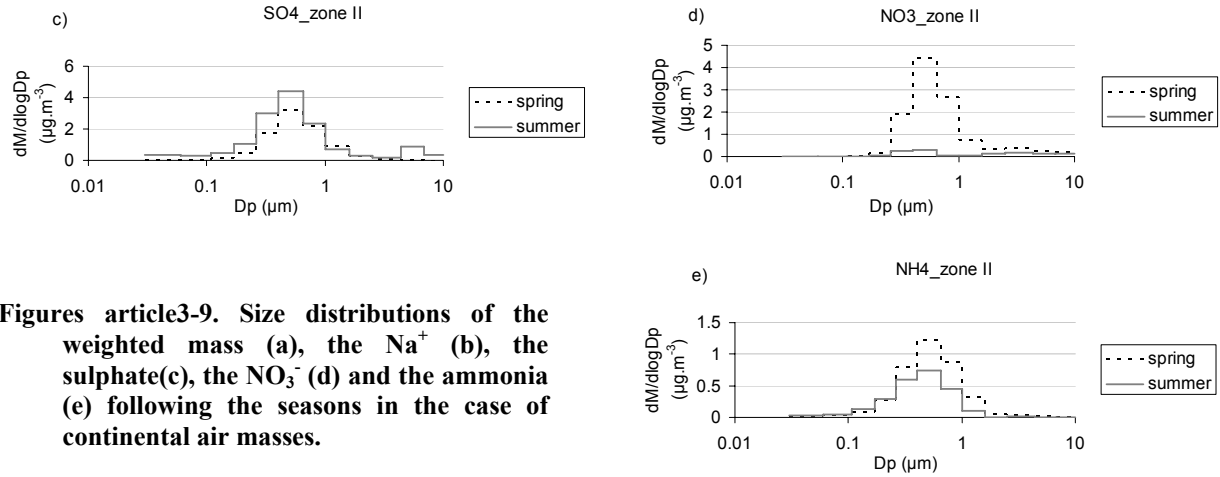
| | | Fractions | | | | | Weighted mass |
|--------|--------|-----------------|--------------------|-----------------|----------|----------------------|---------------|
| | | NO_3^- | SO_4^{2-} | NH_4^+ | Sea salt | Nss Ca^{2+} | |
| Aitken | Winter | 4.25 | 16.81 | 4.56 | 1.03 | — | 0.14 |
| | Spring | 4.09 | 18.66 | 8.02 | 1.45 | — | 0.29 |
| | Summer | 1.62 | 96.61 | 9.89 | 1.51 | — | 0.18 |
| | Autumn | 1.55 | 12.19 | 4.08 | 0.46 | — | 0.22 |
| Acc. | Winter | 7.06 | 31.59 | 10.45 | 0.68 | — | 1.81 |
| | Spring | 9.61 | 19.26 | 6.61 | 0.76 | 0.04 | 4.51 |
| | Summer | 0.91 | 47.44 | 9.43 | 0.60 | — | 3.08 |
| | Autumn | 1.87 | 28.29 | 7.48 | 0.64 | — | 2.41 |
| Coarse | Winter | 31.01 | 7.25 | 1.37 | 16.86 | 2.70 | 0.62 |
| | Spring | 30.64 | 8.00 | 2.29 | 15.35 | 1.04 | 1.56 |
| | Summer | 35.41 | 35.97 | 0.49 | 13.06 | 0.92 | 1.12 |
| | Autumn | 17.79 | 7.53 | 0.21 | 7.56 | 1.90 | 0.87 |

Table article3-3. Summary of the composition of the marine modified aerosol. The compounds are given in mass fractions (%) and the weighted mass is in $\mu\text{g.m}^{-3}$.

III.4.3. Continental air masses

For the continental air masses, we do not have any samples during winter and autumn.





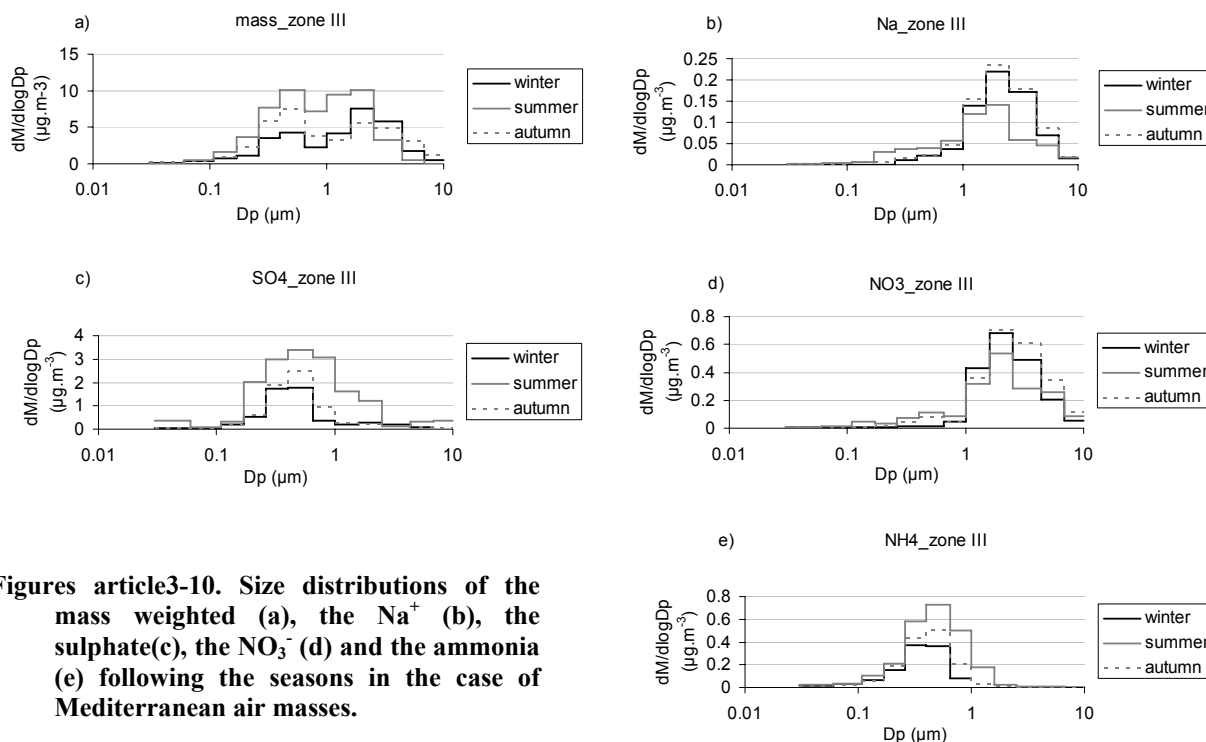
We find a background size distribution of sea salt (figure article3-9.b), found also on coarse particles (the modal diameter is 1.6 µm for both seasons) with a concentration two times less than in marine aerosols. The total mass distribution (figure article3-9.a) is however mainly monomodal with a modal diameter of 0.4 µm for each season and concentrations exceeding 2 times the ones of modified marine air masses. The sum of the anthropogenic compounds are the main measured components of the submicron fraction of continental aerosols and represent 46 % of the total submicron mass during spring and 38 % during summer. In the case of nitrate (figure article3-9.d), the concentration is nine times higher in spring than in summer, a large difference which was already observed for modified marine air masses. Compared to the Imod air masses, the concentration is 2.4 times higher in spring and 0.6 times less in summer for the continental air masses.

| | | Fractions | | | | | Weighted mass |
|--------|--------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------|----------------------|---------------|
| | | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NH ₄ ⁺ | Sea salt | Nss Ca ²⁺ | |
| Aitken | Spring | 3.36 | 9.81 | 7.65 | 0.83 | 1.96 | 0.24 |
| | Summer | 1.16 | 59.07 | 6.20 | 1.40 | 0.61 | 0.31 |
| Acc. | Spring | 21.31 | 17.92 | 7.48 | 0.21 | 0.08 | 8.55 |
| | Summer | 1.76 | 30.37 | 5.88 | 0.34 | 0.07 | 7.31 |
| Coarse | Spring | 15.24 | 11.49 | 3.57 | 1.02 | 4.21 | 2.57 |
| | Summer | 6.80 | 21.10 | 1.54 | 2.12 | 2.47 | 1.66 |

Table article3-4. Summary of the composition of the continental aerosol. The compounds are given in mass fractions (%) and the weighted mass is in µg.m⁻³.

III.4.4. Mediterranean air masses

For the Mediterranean air masses, we do not have any samples during spring and one sample for winter.



Figures article3-10. Size distributions of the mass weighted (a), the Na^+ (b), the sulphate(c), the NO_3^- (d) and the ammonia (e) following the seasons in the case of Mediterranean air masses.

For the mass size distribution (figure article3-10.a), we can observe a bimodal distribution, as for marine and marine modified air masses. The maximum submicron concentration is observed in summer (ca. $6.0 \mu\text{g.m}^{-3}$) as for all aerosol type, and minimum during winter (ca. $2.5 \mu\text{g.m}^{-3}$). The coarse mode shows a maximum in summer (ca. $4.8 \mu\text{g.m}^{-3}$) and minimum during autumn (ca. $3.7 \mu\text{g.m}^{-3}$). In the case of sodium concentration (figure 10b), we can observe the presence of a coarse mode with concentration equivalent to the I and Imod air masses. Hence, it seems that the sea salt aerosol loading is as efficient for air masses passing over the Mediterranean Sea compared to the Atlantic. There is a maximum in autumn (ca. $0.16 \mu\text{g.m}^{-3}$) and a minimum in summer (ca. $0.11 \mu\text{g.m}^{-3}$). The modal diameter is about $1.6 \mu\text{m}$ for every season, reflecting a modification of the sea salt during transport as in modify marine air masses. Sulphate and ammonia have a size distribution peaking on the submicron mode ($0.4 \mu\text{m}$) at all seasons, but we also observe a weak coarse mode ($1.6 \mu\text{m}$) during winter and summer. In the case of nitrate (figure article3-10.d), we can observe a bimodal distribution with a dominating coarse mode at a modal diameter of $1.6 \mu\text{m}$. As for sodium, the

maximum nitrate concentration is in autumn (ca. $0.48 \mu\text{g.m}^{-3}$), while the minimum is observed in summer (ca. $0.37 \mu\text{g.m}^{-3}$). Nitrate condensation on supermicron particles is an important process which has been observed to take place on dust particles (Hanke et al., 2003) and sea salt, as already mentioned.

| | | Fractions | | | | | Weighted mass |
|--------|--------|-----------------|--------------------|-----------------|----------|----------------------|---------------|
| | | NO_3^- | SO_4^{2-} | NH_4^+ | Sea salt | Nss Ca^{2+} | |
| Aitken | Winter | 1.61 | 21.20 | 8.42 | 0.41 | — | 0.14 |
| | Summer | 3.59 | 96.56 | 12.92 | 1.51 | — | 0.13 |
| | Autumn | 1.57 | 19.49 | 7.40 | 1.13 | — | 0.15 |
| Acc. | Winter | 0.72 | 38.45 | 8.61 | 0.67 | 0.23 | 2.35 |
| | Summer | 1.15 | 38.58 | 7.03 | 0.60 | 0.24 | 5.91 |
| | Autumn | 0.93 | 30.44 | 6.89 | 0.51 | 0.14 | 3.97 |
| Coarse | Winter | 9.28 | 3.78 | 0.01 | 5.25 | 4.72 | 4.17 |
| | Summer | 6.29 | 14.92 | 0.91 | 1.81 | 2.76 | 4.79 |
| | Autumn | 11.81 | 3.82 | 0.36 | 5.66 | 3.56 | 3.74 |

Table article3-5. Summary of the composition of the Mediterranean aerosol. The compounds are given in mass fractions (%) and the weighted mass is in $\mu\text{g.m}^{-3}$.

IV. Conclusion

The measurements conducted at the puy de Dôme (1465 m a.s.l.), France, aimed to a better understanding of the influence of the air mass origin on the size-segregated chemical composition of the aerosol. Aerosols have been sampled using low pressure cascade impactor and analyzed for inorganic ions.

Aerosols were sampled in different air masses, which can be classified into four different categories according to their origin: marine (I), marine modified (Imod), continental (II) and Mediterranean (III). The total aerosol mass at 50% relative humidity is close to $2.5 \mu\text{g.m}^{-3}$ in I, $4.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ in Imod, $10.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ in II and $8.09 \mu\text{g.m}^{-3}$ in III. We note that the influence of the air mass origin can be seen after several days on the chemical properties of the aerosol. The size distribution of the aerosol vary significantly, there is a coarse mode for marine and mineral particles and an accumulation mode for anthropogenic particles. Moreover, the load changes also, it is more important for the air masses which have an anthropogenic influence. The main constituent of the submicron mode is the sulphate whatever the origin and for the coarse mode, this is the nitrate in case of marine modified, continental and Mediterranean air masses. For the marine air masses, the main constituent of coarse mode is sea salt.

Chapitre III – Composition de l'aérosol

Seasonal behaviour for sulphate and ammonia was observed with a maximum in summer and a minimum in winter. In case of sea salt, seasonal pattern was observed only for marine modified air masses with a maximum in spring and a minimum in autumn. The study of sodium in continental air masses permits us to characterize the background noise of sea salt in air ($0.05 \mu\text{g.m}^{-3}$). The mass fraction of submicron nitrate shows a seasonal behaviour with a minimum in autumn and a maximum in spring

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>) used in this publication.

III.6.2.1.2 Résumé de l'article

Cette section a pour but de mieux comprendre l'influence de l'origine des masses d'air sur la composition chimique des particules en fonction de leur taille. L'aérosol a été échantillonné, pendant un an, avec un impacteur en cascade et analysé en chromatographie ionique de façon à caractériser les principaux ions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ and NH_4^+). Différents types de masses d'air ont été échantillonnés, ils peuvent être classés en quatre catégories suivant leur origine : marine (I), marine modifiée (Imod), continentale (II) et Méditerranéenne (III). La masse totale de l'aérosol (pour RH = 50%) est plus importante pour les échantillons ayant subi une influence anthropique, elle est de $2.5 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour I, $4.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour Imod, $10.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour II et $8.09 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour III. La distribution en taille de la masse varie selon le type de masse d'air. Il existe un mode submicronique centré sur $0.4 \mu\text{m}$ qui caractérise les particules anthropiques et un mode grossier centré sur $1.6 \mu\text{m}$ associé aux particules marines et minérales. Au sein de chaque type de masse d'air, nous avons pu observer un comportement saisonnier avec des fortes concentrations en été et des faibles concentrations en hiver pour les composés anthropiques et avec un maximum au printemps et un minimum l'automne pour le sel de mer. La composition de l'aérosol varie fortement en fonction de chaque type de masse d'air, nous observons un maximum de sulfate, nitrate et ammonium dans les masses d'air continentales et un minimum pour les masses d'air marines. Le sel de mer domine dans les masses d'air marines tandis qu'il est très peu présent dans les masses d'air continentales.

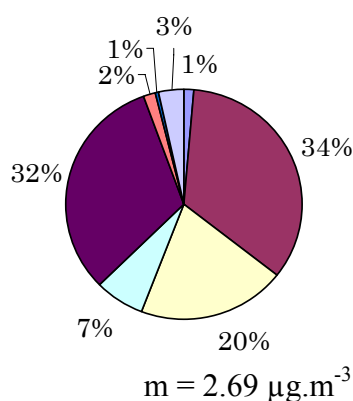
III.6.2.1.3 Résultats complémentaires

Les résultats présentés dans l'article peuvent être complétés avec les mesures en EC et OC réalisées sur les filtres totaux et comparés avec les mesures d'impacteur réalisées à Porquerolles, site de bord de mer. L'intérêt de la comparaison entre le puy de Dôme et Porquerolles est que ce sont tous deux des sites propres et cela nous permet de caractériser la fraction de sels marins mesurée au puy de Dôme en fonction de celle mesurée en bord de mer.

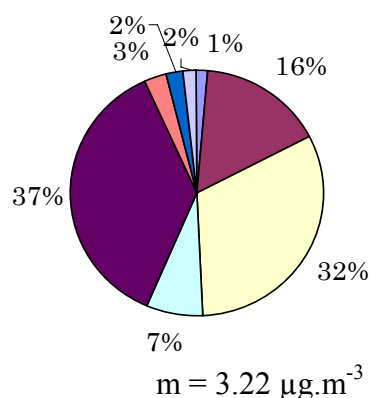
La composition chimique

Les figures III-23 représentent la fraction massique moyenne des différentes composantes de l'aérosol au puy de Dôme en fonction de l'origine des masses d'air. Les sels marins sont constitués de Cl^- et Na^+ , les minéraux de Mg^{2+} et Ca^{2+} .

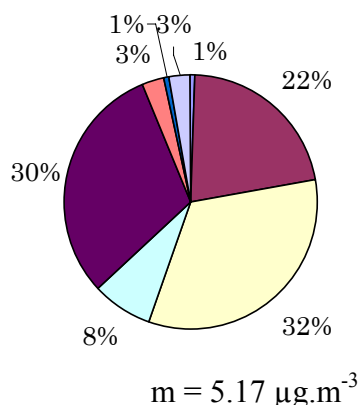
a) Masse d'air marine



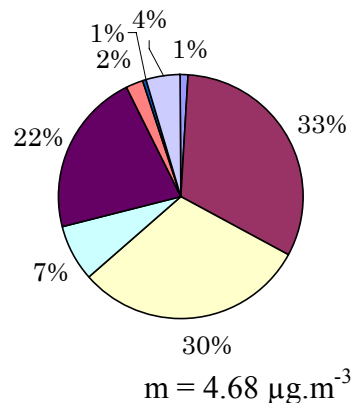
b) Masse d'air marine modifiée



c) Masse d'air continentale



d) Masse d'air Méditerranéenne



■ sea salt ■ NO₃⁻ ■ SO₄²⁻ ■ NH₄⁺ ■ OC ■ EC ■ K⁺ ■ minéraux

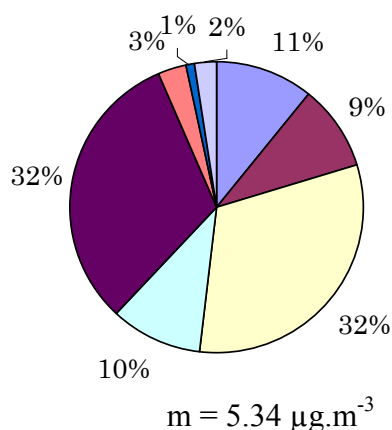
Figures III-23. Fraction massique des différentes composantes de l'aérosol au puy de Dôme en fonction de l'origine des masses d'air marine (a), marine modifiée (b), continentale (c) et Méditerranéenne (d) et la somme des composés analysés (en $\mu\text{g.m}^{-3}$).

Les concentrations massiques sont les plus élevées pour les masses d'air continentales et méditerranéennes, comme observé sur les impacteurs. Cela était attendu car les sources sont plus abondantes dans le cas du secteur continental. Pour le secteur méditerranéen, la concentration massique est importante car ce sont des masses d'air contenant des poussières désertiques, elles sont supermicroniques et contribuent de façon importante à la masse totale. La fraction de OC est, de manière surprenante, maximale pour les masses d'air marines (plus d'un tiers) tandis qu'il y en a 10% de moins pour les masses d'air méditerranéennes. Le nitrate représente 1/3 de l'aérosol pour les masses d'air marine et Méditerranéenne et seulement 1/5 dans le cas des masses d'air marine modifiée et continentale. Le sulfate représente 30% de l'aérosol méditerranéen (comme le nitrate), continental et marin modifié alors qu'il représente 20% de l'aérosol marin. La diminution de la fraction de sulfate pourrait provenir d'une industrialisation moins importante et de sources naturelles plus présentes dans

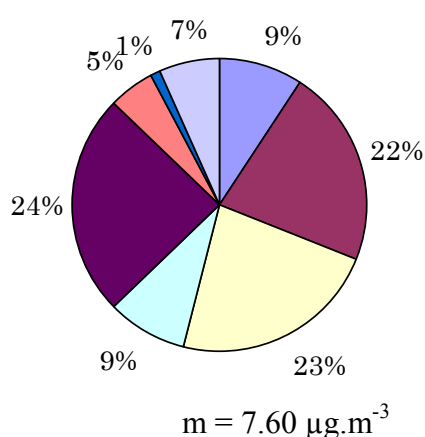
le secteur marin. Globalement, la composition de l'aérosol (en fraction massique) varie peu suivant l'origine des masses d'air, les principales différences concernent la masse de l'aérosol.

Les figures III-24 représentent la fraction massique moyenne des différentes parties de l'aérosol aux Cézéaux en fonction de l'origine des masses d'air. Les sels marins sont constitués de Cl^- et Na^+ , les minéraux de Mg^{2+} et Ca^{2+} .

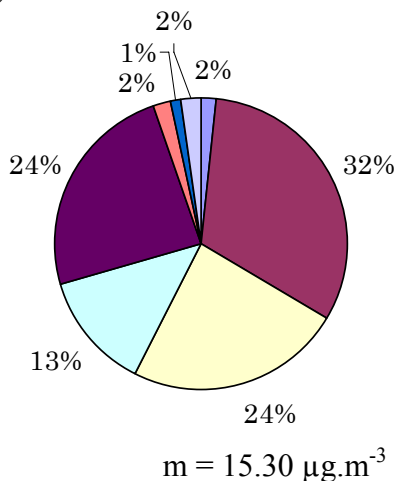
a) Masse d'air marine



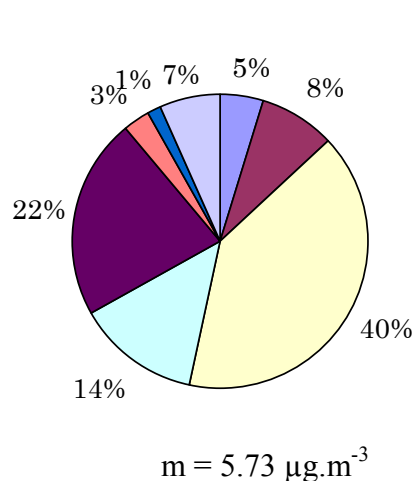
b) Masse d'air marine modifiée



c) Masse d'air continentale



d) Masse d'air Méditerranéenne



■ sea salt ■ NO_3^- ■ SO_4^{2-} ■ NH_4^+ ■ OC ■ EC ■ K^+ ■ minéraux

Figures III-24. Fraction massique des différentes composantes de l'aérosol aux Cézéaux en fonction de l'origine des masses d'air marine (a), marine modifiée (b), continentale (c) et Méditerranéenne (d) et la somme des composés analysés (en $\mu\text{g.m}^{-3}$).

Les concentrations massiques sont les plus élevées pour les masses d'air continentales. Cela n'est pas surprenant car les sources sont plus abondantes dans le cas du secteur continental. Le secteur méditerranéen, qui présente une concentration massique importante

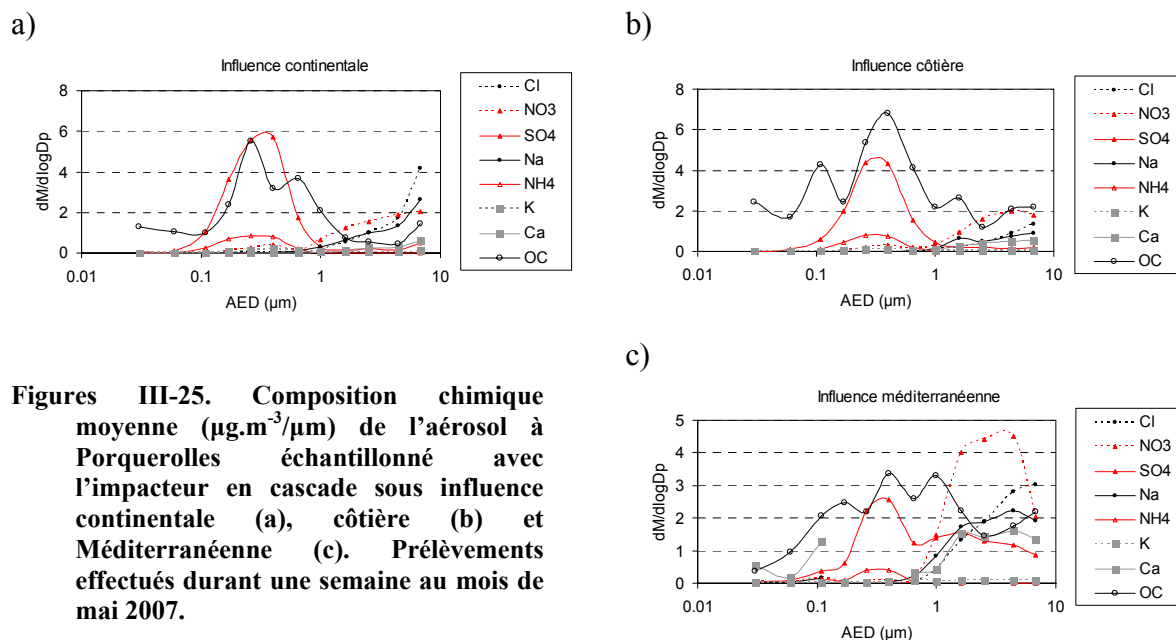
(voir paragraphe précédent), n'a pas un impact significatif aux Cézeaux. Les particules supermicroniques issues du transport longue distance influencent majoritairement les sites d'altitude compte tenu leur altitude de déplacement. Pour tous les types de masses d'air, les proportions des différentes fractions de potassium, EC et ammonium sont similaires d'un cas à l'autre. A l'inverse de ce que nous avons observé pour le site du puy de Dôme, la fraction de OC est similaire (en moyenne 23%) pour les masses d'air I mod, II et III tandis qu'il y en a 10% de plus pour les masses d'air marines. Le nitrate représente 1/4 de l'aérosol pour les masses d'air I mod et II et seulement 1/10 dans le cas des masses d'air I et III. Le sulfate représente 40% de l'aérosol méditerranéen, alors qu'il représente 26% de l'aérosol marin, marin modifié et continental. La grande proportion de sulfate dans l'aérosol méditerranéen peut s'expliquer par le fait que c'est un composé très présent dans la structure argileuse des poussières désertiques (Wang et al., 2005 ; Hwang and Ro, 2006 ; Shi et al., 2008).

L'impact de l'origine des masses d'air sur la composition chimique de l'aérosol au puy de Dôme n'a pas révélé de différences significatives. Au contraire, les fractions massiques, notamment des sels marins, diffèrent suivant l'origine des masses d'air aux Cézeaux. Ils présentent des fractions massiques plus élevées pour les masses d'air marines aux Cézeaux tandis que nous n'observons aucune différence au puy de Dôme. Entre la couche limite et le puy de Dôme, les composés qui varient le plus sont le nitrate et le sulfate, composés anthropiques. Cela peut être dû aux émissions locales qui influencent les mesures en couche limite.

Cas des masses d'air marines : comparaison avec un aérosol côtier

Dans le cadre de l'étude de l'influence du transport sur la composition chimique de l'aérosol, les résultats obtenus pour l'aérosol marin au puy de Dôme peuvent être comparés avec la composition de l'aérosol prélevé à Porquerolles.

Les figures III-25 présentent la concentration totale des différents composés prélevés à Porquerolles lors d'une campagne de caractérisation de l'aérosol marin au mois de mai 2007. Pour ces échantillons, nous avons également réalisé l'analyse de la fraction carbonée. Seule la concentration en OC est représentée car les niveaux de EC présent dans les échantillons sont en dessous de la limite de détection. Les masses d'air « côtières » sont des masses d'air qui ont longé les côtes de la France métropolitaine tandis que les masses d'air méditerranéennes proviennent de l'Afrique du nord.



Figures III-25. Composition chimique moyenne ($\mu\text{g.m}^{-3}/\mu\text{m}$) de l'aérosol à Porquerolles échantillonné avec l'impacteur en cascade sous influence continentale (a), côtière (b) et Méditerranéenne (c). Prélèvements effectués durant une semaine au mois de mai 2007.

La distribution est bimodale avec un mode d'accumulation constitué principalement de sulfate, OC et ammonium et un mode grossier composé de nitrate, sodium et calcium. Pendant la première partie de la campagne, nous nous trouvons sous l'influence continentale (figure III-25.a), nous observons un mode d'accumulation important par rapport au mode grossier si on considère les principaux constituants séparément. La comparaison de la masse (somme des composés analysés et pesée) de chacun des modes montre qu'ils sont équivalents (rapport acc./grossier = 0.87 et 0.97 respectivement). Dans le cas de l'influence marine (figures III-25. b et c), la concentration de OC est plus importante que le celle du sulfate, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon continental. Toutefois, le mode grossier reste semblable entre l'échantillon continental et l'échantillon côtier. Nous observons un mode grossier 1.5 fois plus important en masse (somme des composés analysés et pesée) dans le cas de l'échantillon sous influence de la Méditerranée par rapport aux deux autres échantillons.

Le tableau III-9 présente le bilan en masse des modes submicroniques et supermicroniques de l'aérosol de Porquerolles.

Chapitre III – Composition de l'aérosol

| | Masse ind. | Accumulation | | Masse ind. | Grossier | |
|-----------|------------|--------------|-------------|------------|----------|-------------|
| | | Pesée | %ind./pesée | | Pesée | %ind./pesée |
| Continent | 15.38 | 23.75 | 64.76 | 9.13 | 14.93 | 61.15 |
| Côtier | 15.88 | 25.14 | 63.17 | 6.92 | 12.07 | 57.33 |
| Médit. | 22.29 | 27.53 | 80.97 | 15.84 | 29.77 | 56.59 |

Tableau III-9. Bilan en masse des échantillons recueillis à Porquerolles. La masse indéterminée (ind.) et la pesée sont données en $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Le bilan en masse montre une fraction importante de matière indéterminée. Cette fraction est constituée principalement de minéraux et représente en moyenne 64% de l'aérosol, [Andrea \(1995\)](#) a observé que les particules minérales étaient prépondérantes dans la composition globale de l'aérosol.

Le tableau III-10 présente la concentration totale des différents composés prélevés à Porquerolles lors de la campagne de mai 2007 et au puy de Dôme au printemps 2006 pour les masses d'air marines.

| | | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | Na^+ | NH_4^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} | masse |
|-------|-----------|---------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|-------|
| Porq. | Continent | 23 | 16 | 31 | 1 | 16 | 4 | 2 | 2 | 5 | 12.8 |
| | Côtier | 8 | 22 | 43 | 2 | 9 | 7 | 2 | 2 | 5 | 6.6 |
| | Médit. | 15 | 27 | 21 | 3 | 14 | 2 | 1 | 3 | 14 | 12.7 |
| PdD | I | 11 | 20 | 39 | 2 | 11 | 13 | 1 | 2 | 1 | 0.8 |
| | Imod | 3 | 34 | 38 | 1 | 8 | 13 | 1 | 1 | 1 | 2.7 |

Tableau III-10. Fractions massiques moyennes des différents composés mesurés à Porquerolles (pour des masses d'air continentale, côtière et provenant de la Méditerranée) et au puy de Dôme pour les masses d'air I et Imod au printemps. La masse (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) des composés ioniques analysés est présentée dans la dernière colonne.

En terme de concentrations massiques, les concentrations mesurées au puy de Dôme sont 0.6 à 296.7 fois plus faibles qu'à Porquerolles, ce qui est dû en partie à l'altitude et l'éloignement des sources du puy de Dôme. Dans le cas de l'aérosol marin, elles sont 2.7 à 42.8 fois supérieures à Porquerolles. Cela s'explique par la proximité des sources marines. Pour les composés anthropiques (NO_3^- , SO_4^{2-} et NH_4^+), la différence est moins importante avec des concentrations 1.6 à 21.8 ; 2.5 à 12.8 et 0.6 à 5.3 fois plus grandes (respectivement) à Porquerolles. Les sources anthropiques sont réparties spatialement tandis que les sources marines sont localisées, ce qui pourrait expliquer une meilleure homogénéité des composés anthropiques par rapports aux composés marins. La plus grande différence se trouve dans le cas du calcium, avec des concentrations 12.1 à 267.7 fois supérieures à Porquerolles. C'est un

composé supermicronique, il possède une vitesse de chute importante et n'est donc pas transporté sur de longues distances. Cela implique que le calcium est présent en grande quantité lorsque les prélèvements sont effectués à proximité de ses sources, ce qui est le cas à Porquerolles.

Concernant les fractions massiques, celles du nitrate, du sulfate, de l'oxalate, du potassium et du magnésium sont équivalentes sur les deux sites, quelle que soit l'origine de la masse d'air. Les fractions en sels de mer et calcium sont plus importantes à Porquerolles, ce qui était attendu compte tenu de la situation géographique du site. La fraction d'ammonium est plus importante au puy de Dôme, en accord avec l'activité agricole qui se trouve autour du puy de Dôme.

III.6.2.2. Cas des radionucléides

Les niveaux d'activité moyens en fonction du type de masses d'air sont présentés dans le tableau III-11.

| Secteurs | ^7Be | ^{210}Pb | ^{137}Cs |
|----------|---------------|-------------------|-------------------|
| I | 5688 ± 3014 | 443 ± 339 | 0.36 ± 0.33 |
| | 4075 ± 1113 | 368 ± 151 | 0.19 ± 0.04 |
| Imod | 6746 ± 3183 | 544 ± 308 | 0.38 ± 0.31 |
| | 4053 ± 1359 | 515 ± 181 | 0.14 ± 0.04 |
| II | 8353 ± 3780 | 1176 ± 418 | 0.62 ± 0.36 |
| | 4539 ± 2471 | 986 ± 315 | 0.37 ± 0.21 |
| III | 7979 ± 3729 | 924 ± 428 | 0.79 ± 0.76 |
| | 4438 ± 1753 | 670 ± 315 | 0.25 ± 0.16 |

Tableau III-11. Niveaux d'activité moyens et écart type ($\mu\text{Bq.m}^{-3}$) au puy de Dôme (en noir) et à Opme (en gris) en fonction de l'origine des masses d'air.

Le rapport des niveaux d'activité puy de Dôme / Opme est compris entre 1.0 et 3.1. Il est en moyenne de 1.7, ce qui indique un faible gradient vertical de concentration entre les deux sites par rapport aux composés ioniques et carbonés qui ont un gradient de 6.5 en moyenne.

Les niveaux d'activité du ^7Be sont équivalents quelle que soit l'origine de la masse d'air avec un écart type qui représente entre 10 et 70 % des niveaux moyens. C'est en accord avec la source de béryllium, laquelle se trouve dans la haute atmosphère et n'est pas influencée par la présence de continents ou d'océans. Dans les cas du ^{210}Pb et du ^{137}Cs , les

niveaux d'activité sont plus élevés pour les masses d'air ayant une influence terrestre (secteurs II et III). Les écarts types représentent entre 5 et 100 % de la moyenne pour le ^{137}Cs , et entre 20 et 90 % pour le ^{210}Pb . Ils se trouvent plus élevés au puy de Dôme qu'à Opme. La comparaison des écarts type dans le cas d'un découpage saisonnier ou par type de masse d'air a montré qu'ils étaient équivalents (de l'ordre de 50% en moyenne). Cela signifie qu'il y a autant d'influence de la saison que de l'origine de la masse d'air, il est donc judicieux de tenir compte de ces deux paramètres pour prévoir les niveaux d'activité.

III.6.2.3 Analogie composés chimiques / radionucléides

D'octobre 2005 à décembre 2007, les niveaux d'activité mesurés au puy de Dôme ont été comparés aux concentrations des différents composés ioniques et carbonés, par type de masse d'air. Ce découpage permet de mettre en évidence des relations qui pourraient être masquées lorsque nous avons fait cette analyse toutes masses d'air confondues (section III.5.1). Le sulfate, le nitrate et l'ammonium ont été regroupés sous la dénomination « anthro. ». Les coefficients de corrélation sont présentés dans le tableau III.12.

| | | OC | EC | Anthro. | K ⁺ |
|------|-------------------|-------|-------|---------|----------------|
| I | ^7Be | 0.63 | 0.49 | 0.65 | -0.05 |
| | ^{137}Cs | 0.48 | 0.51 | 0.34 | 0.25 |
| | ^{210}Pb | 0.80 | 0.59 | 0.74 | 0.04 |
| Imod | ^7Be | -0.08 | -0.19 | 0.28 | 0.37 |
| | ^{137}Cs | -0.14 | -0.11 | -0.13 | -0.17 |
| | ^{210}Pb | -0.02 | 0.23 | 0.10 | 0.24 |
| II | ^7Be | -0.04 | -0.53 | -0.82 | -0.48 |
| | ^{137}Cs | -0.17 | -0.45 | -0.16 | -0.23 |
| | ^{210}Pb | 0.00 | -0.40 | -0.51 | -0.46 |
| III | ^7Be | 0.52 | 0.28 | 0.26 | 0.50 |
| | ^{137}Cs | 0.51 | 0.19 | 0.21 | 0.32 |
| | ^{210}Pb | 0.51 | 0.30 | 0.13 | 0.36 |

Tableau III-12. Coefficients de corrélation entre les radionucléides et les composés ioniques et carbonés mesurés au puy de Dôme. Les coefficients R significatifs sont marqués en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et très significatifs en bleus (plus de 99% de confiance).

Nous observons de bonnes corrélations entre le ^7Be et l'OC, les composés anthropiques et le potassium. Ces composés ioniques et carbonés ont des sources différentes mais une taille submicronique. Cela tend à confirmer l'attachement du ^7Be aux particules de taille submicronique. Le ^{210}Pb est également corrélé aux composés submicronique, ce qui avait été constaté lors du découpage en fonction des saisons. Le ^{137}Cs est corrélé à l'EC pour

les masses d'air marines et à l'OC pour les masses d'air méditerranéennes. Ceci est en accord avec l'hypothèse des feux de biomasses évoquée dans les paragraphes précédents.

III.7. Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre, présenté les caractéristiques chimiques de l'aérosol au puy de Dôme et en couche limite. Nous avons comparé les concentrations de l'aérosol entre les deux sites ainsi qu'étudié l'influence de l'origine des masses d'air. A présent, nous sommes en possession d'une description complète de l'aérosol, aussi bien au niveau de la composition ionique, carbonée que des niveaux d'activité des radionucléides γ . Ces différents jeux de données nous ont permis d'émettre des hypothèses quant à la variabilité temporelle et spatiale (au niveau de la colonne atmosphérique). Les points importants que nous avons mis en évidence sont les suivants :

- Nous avons observé des variations saisonnières marquées avec des concentrations plus importantes l'été et plus faibles l'hiver au puy de Dôme pour les composés ioniques et carbonés. Nous avons observé des variations inverses aux Cézeaux. Ces observations nous montrent l'importance du rôle de la dynamique de mélange de la couche limite sur la variabilité des polluants sur un site comme le pdD. Les radionucléides présentent des niveaux d'activité maxima en été et minima en hiver quel que soit le site considéré et semble mieux répartis sur la colonne atmosphérique.
- Influence du transport longue distance : nous avons observé une homogénéité des fractions massiques des différents composés analysés entre la couche limite et le sommet du puy de Dôme l'été, c'est-à-dire que la composition de l'aérosol varie peu entre les sites, seules les concentrations sont significativement différentes. Cela implique d'une part que le transport longue distance influence aussi bien les sites de couche limite que ceux d'altitude et d'autre part, les émissions locales d'un site péri-urbain ne sont pas le seul paramètre à prendre en compte pour estimer les concentrations des particules dans un site de couche limite.
- Observation de pics de niveaux d'activité observés uniquement en altitude (dans le cas des radionucléides) : il s'agit d'épisodes de transport « très longue

distance », comme les poussières sahariennes, qui affectent préférentiellement le puy de Dôme, compte tenu de l'altitude de transport de ces poussières.

Nous avons approfondi l'analyse saisonnière en étudiant l'influence de l'origine des masses d'air (marine, marine modifiée, continentale, méditerranéenne) sur la composition chimique de l'aérosol. Les proportions de chaque classe de composés chimiques mesurées sur les deux sites sont relativement similaires au sein d'une même masse d'air, comme observé lors de l'analyse saisonnière. Les masses d'air les plus concentrées en composés organiques sont les masses d'air continentales ($1.6 \mu\text{g.m}^{-3}$), alors que les masses d'air marines montrent des concentrations massiques plus faibles ($0.8 \mu\text{g.m}^{-3}$). Pour les composés anthropiques ioniques, les masses d'air les plus concentrées sont les masses d'air continentales et méditerranéennes ($3.2 \mu\text{g.m}^{-3}$). Les sels minéraux sont les plus concentrés dans les masses d'air méditerranéennes avec $0.2 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les sels marins sont des composés minoritaires quel que soit le type de masse d'air, même s'ils sont plus concentrés ($0.04 \mu\text{g.m}^{-3}$) dans les masses d'air ayant un caractère marin (marine, marine modifiée et méditerranéenne). En terme de proportions, nous avons constaté que la fraction de composés carbonés est la plus élevée pour les masses marines qui proviennent de régions denses en population (secteur marin modifié, 37% de composés carbonés) et la fraction la plus faible se trouve pour les masses d'air méditerranéennes (22%). Pour les masses d'air anthropiques, le nitrate domine les concentrations des composés ioniques. La variabilité de la composition chimique de l'aérosol entre deux masses d'air n'est pas plus élevée que sa variabilité inter saisonnière. Ceci implique qu'à la fois le paramètre d'origine de masse d'air et celui de temps dans l'année doivent être pris en compte si l'on voulait utiliser notre classification de composition chimique. C'est pourquoi nous fournissons in fine une composition chimique représentative d'un type de masse d'air par saison.

De par ses caractéristiques, le puy de Dôme est un site unique en France pour l'étude des nuages (environ 50% du temps en nuage). Nous allons à présent nous intéresser au lessivage des aérosols dans le nuage et sous le nuage.

Composition de l'eau de nuage

Chapitre IV. Composition de l'eau de nuage

La phase liquide du nuage a été prélevée durant le printemps 2007 et l'hiver 2008 au sommet du puy de Dôme. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre suivant. La composition ionique et les niveaux d'activité sont présentés dans une première partie, la deuxième partie étant consacrée à une description des taux d'incorporation.

IV.1 Composition

IV.1.1 Contenu en espèces ioniques

La phase liquide du nuage a été prélevée au puy de Dôme au printemps 2007 à l'aide d'un impacteur à brouillard actif (IA). Elle a également été échantillonnée durant l'hiver 2008, sur le même site, à l'aide d'un impacteur actif haut volume (Berner). Ces deux appareils présentent des caractéristiques techniques différentes. Le collecteur actif a un diamètre de coupure de $3.5\mu\text{m}$ tandis que le « Berner » a un diamètre de coupure de $5.9\mu\text{m}$ (avec deux pompes). En ce qui concerne le débit, il est de $348\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ dans le cas du premier échantillonneur et de $234\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ pour le second. Les concentrations moyennes mesurées au printemps 2007 et en hiver 2008 sont présentées dans le tableau IV-1.

| | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | Ox. | Na^+ | NH_4^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} |
|------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Printemps 2007 (IA) | 2484 ± 1738 | 9359 ± 12250 | 5028 ± 3556 | 7 ± 9 | 1992 ± 1449 | 622 ± 967 | 598 ± 643 | 447 ± 318 | 2292 ± 1425 |
| Hiver 2008 (Berner) | 10427 ± 8176 | 25306 ± 22231 | 17044 ± 13802 | 1231 ± 1694 | 6210 ± 5284 | 28 ± 15 | 1134 ± 1062 | 1626 ± 1786 | 5822 ± 5870 |

Tableau IV-1. Concentrations moyennes et écarts types ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de l'eau liquide nuageuse au puy de Dôme prélevées avec l'impacteur haut volume (9 échantillons) et le collecteur actif (15 échantillons).

Nous pouvons constater que les concentrations mesurées sont du même ordre de grandeur (rapport entre 1.9 et 4.2) d'un instrument à l'autre sauf pour l'oxalate pour lequel on observe un rapport de 175, ce qui indique une contamination de ce composé dans l'impacteur bernier (contamination sur l'ensemble des échantillons). Pour l'ammonium, nous obtenons un rapport de 0.04. Cela peut être dû, d'une part au fait que les concentrations particulières en ammonium sont plus importantes au printemps par rapport à l'hiver et d'autre part, à une

contribution plus importante de la phase gaz au printemps. En hiver, la phase gaz contribue à 50% de l'enrichissement de la phase liquide (Sellegri et al., 2003c). Au printemps, les concentrations d'ammonium gazeux sont supérieures à celles de l'hiver (Kasper and Puxbaum, 1998), nous pouvons donc lui attribuer une contribution plus grande à cette période. De plus, des tests sur les flacons de stockage ont été réalisés et ont permis de vérifier qu'il n'y avait pas de contamination par les flacons.

Les concentrations ioniques ont déjà été mesurées au puy de Dôme par Sellegri et al. (2003c) et Marinoni et al. (2004) pendant les hivers et printemps 2001 et 2002. La comparaison avec nos données montre que nous mesurons des concentrations 1 à 20 fois plus importantes qu'en 2001 et 2002. Cela peut être dû à une augmentation des concentrations des composés dans la phase aérosol ou à l'échantillonnage de nuages dont le diamètre moyen de gouttelettes est plus petit. Dans la mesure où nos concentrations dans la phase aérosol sont légèrement inférieures à celles mesurées par Sellegri et al. (2003) durant l'hiver, la différence de concentration dans la phase liquide du nuage doit être due au système de prélèvement. Nous observons une grande variabilité dans les concentrations, due en partie à une grande variabilité du contenu en eau liquide du nuage (LWC) : jusqu'à un ordre de grandeur. Celle-ci est supérieure à la variabilité observée sur les aérosols (même ordre de grandeur) qui est, elle, due aux sources, aux puits et au transport. En moyenne, les valeurs du contenu total ionique (TIC : Total Ionic Content) sont comprises entre 18 et 50 mg.L⁻¹ dans l'étude de Marinoni et al. (2004). Dans notre cas, le TIC est de 23 mg.L⁻¹ au printemps 2007 et de 68 mg.L⁻¹ en hiver 2008, nous sommes bien dans le même ordre de grandeur.

En ce qui concerne la composition chimique, comme dans la phase aérosol (section III.3.3), nous constatons que les composés anthropiques (NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻ et NH₄⁺) sont majoritaires (92.1% au printemps et 88.3% en hiver) dans la fraction ionique. La fraction de composés supermicroniques (marins et minéraux) est 8 et 2 fois (respectivement) plus importante dans la phase nuage par rapport à la phase aérosol. Cela s'explique par le diamètre de coupure (de 1 µm) de la tête de prélèvement des filtres. La fraction de K⁺ reste inchangée d'une phase à l'autre. Nos concentrations en composés anthropiques et minéraux sont du même ordre de grandeur que ce qui a été mesuré au Mt. Fuji (3776 m a.s.l.) et à Tarobo (1300 m a.s.l.), Japon (Watanabe et al., 2006). Elles sont inférieures à celles mesurées à Vallombrosa (950 m a.s.l.), Italie (Cini et al., 2002) et sur le plateau de Krusne Hory (740 m a.s.l.), République Tchèque (Bridges et al., 2002) ; ce qui peut s'expliquer par la plus faible

altitude de ces sites qui permet une influence anthropique plus importante. Nous avons observé que le nitrate était le composé majoritaire, cela a déjà été observé à Tarobo (1300 m a.s.l.), Japon (Watanabe et al., 2006) ; à Sierra Nevada (Collett et al., 1993) ; au Kleiner Feldberg (Fuzzi, 1994). Cela serait dû à un apport de masse d'air polluée, associées à une contribution de la phase gaz préférentielle pour le nitrate en comparaison au sulfate. En ce qui concerne les cations, ce sont les minéraux qui prédominent (Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}) alors que c'est généralement l'ammonium qui est majoritaire (Watanabe et al., 1999, 2006).

IV.1.2 Contenu en radionucléides

Les niveaux d'activité dans le nuage ont pu être mesurés durant la campagne intensive du mois de mars 2007 et durant mai 2007. Les niveaux moyens mesurés sont présentés dans le tableau IV-2.

| | ^7Be | ^{210}Pb | ^{137}Cs |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|
| nuage | 26020 ± 20655 | 1610 ± 1929 | 0.51 ± 0.11 |

Tableau IV-2. Moyenne et écart type des niveaux d'activité (mBq.L^{-1}) mesurés dans les gouttes de nuage (puy de Dôme).

Les valeurs que nous avons observées sont du même ordre de grandeur de celles qui ont été mesurées par Su and Huh, 2006, au Nord de Taiwan ($0\text{-}83000 \text{ mBq.L}^{-1}$ pour le ^7Be et $0\text{-}3300 \text{ mBq.L}^{-1}$ pour le ^{210}Pb). Dans le cas du ^{137}Cs , nous n'avons pas trouvé de valeurs dans la littérature, en raison des contraintes liées à l'échantillonnage et l'analyse. Nos mesures sont donc, à notre connaissance, les premières à rendre compte du niveau d'activité du ^{137}Cs dans la phase nuageuse.

Les concentrations dans la phase nuageuse sont dépendantes des concentrations en phase aérosol. Le rapport entre les phases aérosol et nuage va être étudié dans la section suivante.

IV.2 Taux d'incorporation des aérosols dans l'eau des nuages

Les taux d'incorporation des ions sont présentés dans la section IV.2.1 suivis dans la section IV.2.2 des taux d'incorporation des radionucléides.

IV.2.1 Cas des composés ioniques

Le tableau IV-3 présente les taux d'incorporation mesurés pour les composés ioniques au puy de Dôme pour le printemps 2007 et l'hiver 2008. Les calculs ont été effectués à partir des concentrations en phase liquide accumulées sur des échantillons de 50h à 90h de prélèvement continu (c'est-à-dire période en nuage pendant la semaine de prélèvement), à partir du LWC et à partir de concentrations en phase aérosol totale (interstitielle + résiduelle) mesurée sur filtres totaux (voir section III.3.1) sur un pas de temps de 2 à 4 jours correspondant à la période de prélèvement de la phase liquide avec la formule suivante :

$$F = \frac{[C]_{\text{nuage}} \times LWC \times 10^{-3}}{[C]_{\text{aérosol}}}$$

avec $[C]_{\text{nuage}}$ en $\mu\text{g.L}^{-1}$, $[C]_{\text{aérosol}}$ en $\mu\text{g.m}^{-3}$ et LWC en g.m^{-3} .

| | LWC | NO_3^- | SO_4^{2-} | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | NH_4^+ | K^+ |
|------------|------|-----------------|--------------------|-----------------------------|-----------------|--------------|
| Moyenne | 0.19 | 107.6 | 3.0 | 1.0 | 0.9 | 7.6 |
| Ecart type | 0.09 | 1710.0 | 3.0 | 2.7 | 0.9 | 5.9 |

Tableau IV-3. Moyenne et écart type du LWC et des taux d'incorporation mesurés au puy de Dôme pour les différents composés ioniques.

Les composés supermicroniques ioniques comme le Na^+ et le Ca^{2+} ne sont pas exploitables en raison du diamètre de coupure de la ligne de prélèvement des particules. Les taux d'incorporation doivent être compris entre 0 et 1. Dans notre cas, ils sont tous supérieurs à 1. Cela peut provenir d'un enrichissement par les gaz de la phase nuage (notamment pour le sulfate), d'une sous-estimation des concentrations en aérosols et d'une surestimation des concentrations des gouttelettes de nuage. Pour les composés dont la phase gaz ne contribue que peu à la phase liquide (oxalate, potassium), le taux est compris entre 1 et 8. La sous-estimation de la concentration particulaire peut alors s'expliquer d'une part, par le fait que la concentration des particules est calculée sur plusieurs jours, pas seulement durant la période en nuage, et d'autre part, lors de la présence du nuage, l'efficacité de la ligne de prélèvement diminue si le vent est supérieur à 5 m.s^{-1} et a pour conséquence une sous-estimation de la concentration des particules. La sous-estimation de la phase aérosol pourrait être accentuée pour les espèces volatiles (HNO_3 et HCl). De plus, il est possible que l'impacteur à brouillard n'échantillonne qu'une fraction de la phase liquide du nuage, probablement la plus concentrée

au vu de la configuration de l'appareil, ce qui pourrait induire une surestimation des concentrations des échantillons liquides.

En conclusion, les espèces les plus fiables pour le calcul d'incorporation de la phase particulaire vers la phase liquide du nuage sont l'oxalate et l'ammonium.

IV.2.2 Cas des radionucléides

Les radionucléides que nous étudions ne se trouvent pas sous forme gazeuse, nous pouvons donc associer la quantité d'aérosols dans les gouttelettes de nuage aux niveaux d'activité mesurés dans la phase liquide, la conversion de mBq.L^{-1} en $\mu\text{Bq.m}^{-3}$ se fait via le LWC (g d'eau de nuage par m^{-3} d'air) avec la formule suivante :

$$F = \frac{[C]_{\text{nuage}} \times LWC}{[C]_{\text{aérosol}}}$$

avec $[C]_{\text{nuage}}$ en mBq.L^{-1} , $[C]_{\text{aérosol}}$ en $\mu\text{Bq.m}^{-3}$ et LWC en g.m^{-3} .

Les taux d'incorporation calculés sont présentés dans le tableau IV-4.

| | | ^7Be | ^{210}Pb | ^{137}Cs |
|------------|----------------|---------------|-------------------|-------------------|
| 18/03/2007 | IA (actif) | 0.64 | 0.31 | 1.93 |
| | Harpe (passif) | 0.38 | 0.20 | 1.11 |
| 07/05/2007 | | 2.50 | 0.34 | |
| 11/05/2007 | | 1.34 | 0.42 | |
| 14/05/2007 | | 1.58 | 1.05 | |
| 18/05/2007 | | 0.96 | 1.08 | |
| 29/05/2007 | | 2.29 | 2.15 | |
| Moyenne | | 1.73 | 1.01 | |

Tableau IV-4. Taux d'incorporation du ^7Be , du ^{210}Pb et du ^{137}Cs au puy de Dôme.

Au mois de mars 2007, les filtres ont été échantillonnés sur le même pas de temps que le nuage. Nous observons des taux d'incorporation inférieurs à 1, excepté dans le cas du ^{137}Cs . En revanche, au mois de mai, nous constatons des taux d'incorporation supérieurs à 1, ce qui ne devrait pas être le cas. Au mois de mai, l'aérosol a été échantillonné avec un pas de temps de 3 ou 4 jours, ce qui peut expliquer les taux d'incorporation plus importants.

Le 18 mars 2007, deux systèmes de prélèvement distincts étaient installés simultanément, un collecteur actif et un collecteur passif de type « harpe ». Dans le cas du collecteur actif, les taux d'incorporation sont 1.5 à 1.7 fois supérieurs à ceux mesurés avec le collecteur passif. Le système de fil (« harpe ») serait plus efficace pour la collecte des grosses gouttes car nous avons prélevé un volume de 10L alors qu'il y avait 1L avec le collecteur passif. Cela a pour conséquence de diluer les petites gouttes (qui sont plus concentrées que les grosses) et donc induire des concentrations plus faibles dans le collecteur passif.

Les taux d'incorporation mesurés au mois de mai 2007 sont compris entre 1 et 2.5 pour le ^7Be et entre 0.3 et 2.1 pour le ^{210}Pb . En moyenne, les taux d'incorporation sont de 1.73 pour le ^7Be , 1.01 pour le ^{210}Pb et 1.5 pour le ^{137}Cs . Bien que proche de 1, ces valeurs sont supérieures à la valeur maximale attendue (1 si tous les aérosols sont activés en gouttelette). La concentration en aérosol n'est pas censée être sous-estimée car l'instrumentation présente la même efficacité que l'on soit en nuage ou hors nuage. Les taux d'incorporation légèrement élevés doivent être principalement dus à une surestimation des niveaux d'activité dans les gouttelettes de nuage et ce, à cause des caractéristiques de l'impacteur à brouillard (comme discuté au paragraphe précédent). Toutefois, les prélèvements de gouttelettes de nuages et de particules ont été réalisés avec un pas de temps hebdomadaire, il est donc difficile de conclure quant à la variabilité du taux d'incorporation suivant les caractéristiques du nuage. Cependant, il n'y a pas de littérature à notre connaissance sur le lavage en nuage des radionucléides, c'est donc la première fois que les taux d'incorporation des radionucléides sont étudiés.

Comparaison avec les composés ioniques et carbonés

L'un des objectifs de ce travail était de trouver un composé ionique présentant un comportement similaire à celui du ^{137}Cs afin d'en faciliter l'étude. La comparaison entre les mesures obtenues au puy de Dôme (tableau IV-3) et la littérature (tableau I-4) montre que les taux d'incorporation du ^7Be et du ^{210}Pb sont 2.5 fois supérieurs à ceux obtenus pour le sulfate et 5.5 fois supérieurs à ceux de l'EC. Dans le cas du ^{137}Cs , nous n'avons qu'un seul échantillon. Parmi les composés étudiés dans ce travail, nous avons trouvé que le ^{137}Cs se rapprochait le plus de l'ammonium et de l'oxalate, même si la statistique sur les taux d'incorporation du ^{137}Cs est très limitée.

IV.3 Conclusion

Nous avons prélevé la phase liquide du nuage pendant le printemps 2007 et l'hiver 2008. Les concentrations des composés ioniques sont comprises entre 400 et 15 400 $\mu\text{g.L}^{-1}$, en moyenne, ce qui est du même ordre de grandeur (même si légèrement supérieur dans notre cas) que ce qui avait été mesuré par [Sellegri et al. \(2003c\)](#) et [Marinoni et al. \(2004\)](#) au puy de Dôme en 2001 et 2002. Pour les radionucléides naturels, les niveaux d'activité moyens sont de 26 000 mBq.L^{-1} pour le ^7Be et 1600 mBq.L^{-1} pour le ^{210}Pb , ils sont compris dans la gamme des niveaux d'activité mesurés à Taiwan par [Su and Huh \(2006\)](#). Pour le ^{137}Cs , radionucléide artificiel, le niveau d'activité moyen est de 0.5 mBq.L^{-1} . A notre connaissance, c'est la première fois que les niveaux d'activité du ^{137}Cs sont mesurés dans les gouttelettes de nuage. L'étude des taux d'incorporation de l'aérosol dans les gouttelettes de nuage a été réalisée de façon à comprendre le rapport aérosol/nuage pour les divers composés étudiés. L'étude des taux d'incorporation a révélé l'importance du choix des temps de prélèvement de la phase aérosol et des gouttelettes de nuage, ceux-ci doivent, autant que possible, être identiques à la durée de l'évènement nuageux, ce qui n'a pas été possible en raison des faibles niveaux d'activité du ^{137}Cs dans les gouttelettes de nuage et dans l'aérosol, à la capacité de collecte réduite mais aussi à cause du temps de vie des nuages.

Compte tenu des difficultés liées à la variabilité des nuages (que ce soit le LWC ou la composition chimique qui varie en fonction de la taille des gouttelettes) mais également des problèmes liés à l'échantillonnage, il est difficile d'obtenir des données qui peuvent être extrapolées à d'autres situations que celle du puy de Dôme. Pour obtenir des données plus représentatives, il serait intéressant de faire des mesures en brouillard car la variabilité y est plus faible.

Toutefois, nous avons mis en évidence le fait que les radionucléides se comportaient comme un aérosol submicronique relativement hygroscopique, puisque les taux d'incorporation sont similaires à ceux relevés pour l'ammonium et l'oxalate, composés inorganiques dont les artefacts d'échantillonnage sont les plus faibles.

L'intégration de la phase aérosol dans la phase liquide des nuages est une première étape dans le processus de lessivage. Nous allons à présent nous intéresser à la composition de la pluie, résultat du lessivage en nuage qui vient d'être étudié dans cette section, et du

Chapitre IV - Composition de l'eau de nuage

lessivage sous le nuage par impaction entre les gouttes de pluie et les particules et gaz qu'elles rencontrent.

Composition de l'eau de pluie

Chapitre V. Composition de l'eau de pluie

L'eau de pluie a été récoltée pendant une année aux Cézeaux. Les concentrations ioniques et les niveaux d'activité sont présentés dans la première partie du chapitre. Comme pour l'eau de nuage, la seconde partie est consacrée à l'étude des rapports de lessivage.

V.1 Composition

V.1.1 Contenu en espèces ioniques

Le tableau V-1 présente les paramètres statistiques des composés ioniques mesurés dans l'eau de pluie. Afin de faciliter la comparaison avec la littérature, les concentrations sont reportées en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ tandis que pour la comparaison avec la phase aérosol, les concentrations sont converties en $\mu\text{g.L}^{-1}$.

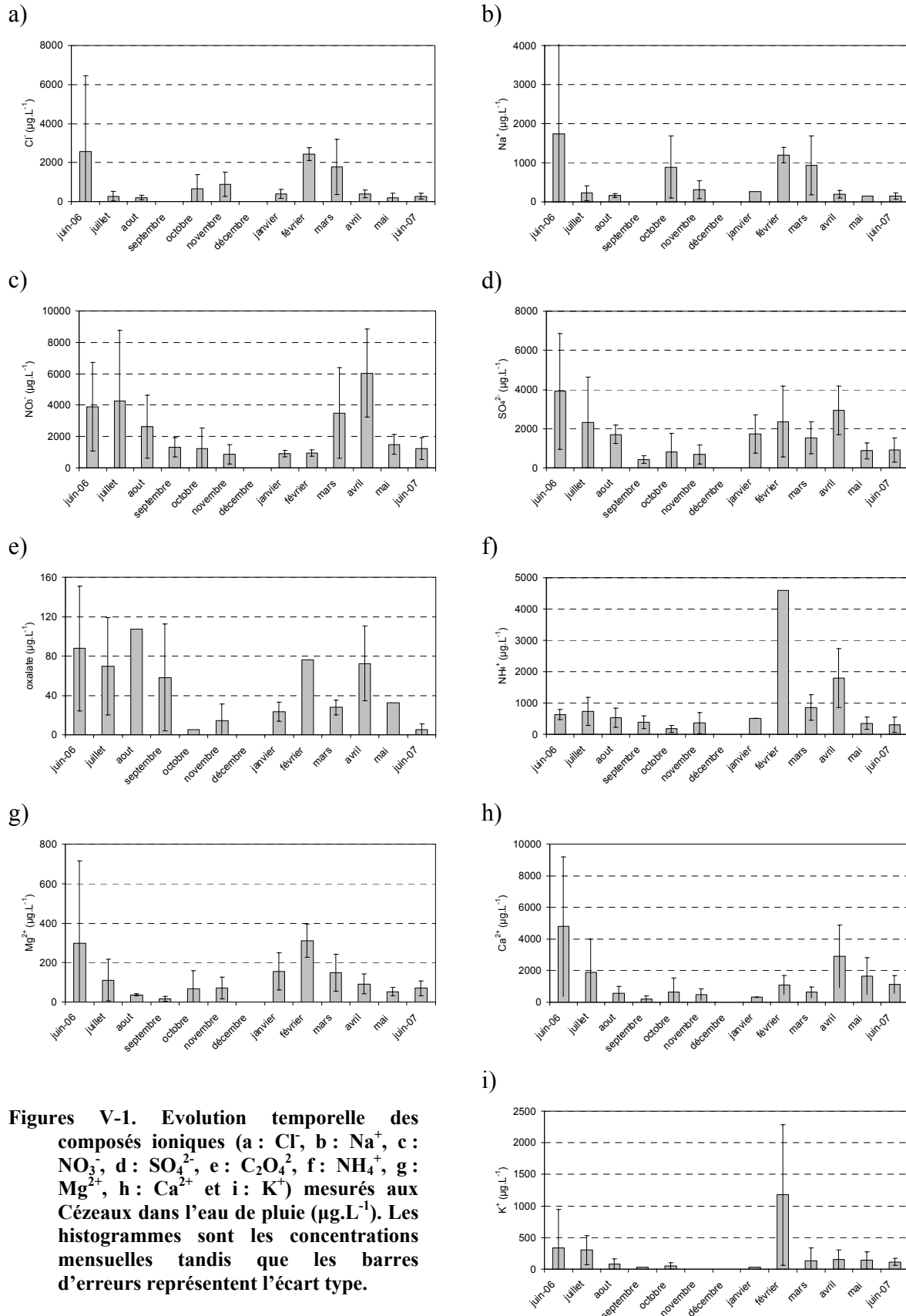
| | | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | Na^+ | NH_4^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} |
|-------------------|------------|---------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|
| | Valeurs | 55 | 65 | 63 | 42 | 46 | 63 | 50 | 62 | 64 |
| $\mu\text{g/L}$ | Moyenne | 998.5 | 2810.9 | 1821.3 | 50.7 | 677.9 | 736.8 | 203.4 | 120.1 | 1533.3 |
| | Ecart type | 1794.4 | 2938.8 | 1812.6 | 49.0 | 1238.0 | 790.3 | 413.2 | 178.5 | 2288.7 |
| $\mu\text{mol/L}$ | Moyenne | 28.2 | 46.0 | 19.0 | 0.6 | 29.5 | 40.8 | 5.2 | 4.9 | 38.3 |
| | Ecart type | 50.6 | 47.4 | 18.9 | 0.6 | 53.9 | 43.8 | 10.6 | 7.3 | 57.1 |

Tableau V-1. Nombre de valeurs utilisées (1^{ère} ligne), moyenne et écart type des concentrations des composés ioniques (en $\mu\text{g.L}^{-1}$ et en $\mu\text{mol.L}^{-1}$) mesurés dans l'eau de pluie.

Nos concentrations sont du même ordre de grandeur que celles qui ont été précédemment trouvées dans la littérature (tableau I-5). Nous constatons un écart type élevé par rapport à la moyenne. Cette variabilité peut s'expliquer en raison d'un grand nombre de facteurs influençant les concentrations dans l'eau de pluie comme le temps d'échantillonnage, le taux de précipitation, la concentration de particules dans l'air, la concentration des gouttelettes de nuages, l'origine de la masse d'air...

Les figures V-1 présentent l'évolution temporelle des différents composés ioniques mesurés dans l'eau de pluie aux Cézeaux de juin 2006 à juin 2007. En effet, nous avons pu constater une contamination des échantillons au niveau des cations pour les mois de mars et avril 2006, nous avons donc choisi de ne pas présenter ces données.

Chapitre V – Composition de l'eau de pluie



Chapitre V – Composition de l'eau de pluie

Les concentrations des principaux composés anthropiques (NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_4^+ et K^+) au cours de l'année montrent un comportement saisonnier avec un maximum au printemps / début de l'été et un minimum en automne / hiver. Ceci est en accord avec la variation saisonnière des concentrations en sulfate, oxalate, ammonium et potassium observées dans l'aérosol sur le site du puy de Dôme, l'aérosol des Cézeaux présentant des variations saisonnières contraires avec un maximum en hiver et un minimum en été. Ceci nous indique que la composition de la pluie serait davantage liée à la composition de l'ensemble de la colonne d'air sous nuage qu'à la composition de l'atmosphère échantillonnée localement au niveau du site de récolte de la pluie. Nous pouvons également constater que le magnésium et le calcium (tous deux d'origine minérale) n'ont pas leur maximum au même moment (février et avril respectivement).

Le tableau V-2 présente les coefficients de corrélation d'un composé ionique en fonction des autres. Ces calculs ont été réalisés avec les concentrations mesurées dans l'eau de pluie sur une base événementielle

| | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | Na^+ | NH_4^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} |
|-----------------------------|---------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|
| Cl^- | 1 | | | | | | | | |
| NO_3^- | -0.02 | 1 | | | | | | | |
| SO_4^{2-} | 0.21 | 0.76 | 1 | | | | | | |
| $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | 0.11 | 0.31 | 0.24 | 1 | | | | | |
| Na^+ | 0.99 | -0.12 | -0.15 | -0.08 | 1 | | | | |
| NH_4^+ | 0.03 | 0.22 | 0.15 | -0.01 | 0.65 | 1 | | | |
| K^+ | 0.17 | -0.01 | 0.10 | -0.16 | 0.72 | 0.85 | 1 | | |
| Mg^{2+} | 0.15 | 0.09 | 0.13 | -0.14 | 0.83 | 0.69 | 0.81 | 1 | |
| Ca^{2+} | 0.10 | 0.20 | 0.29 | -0.05 | 0.76 | 0.73 | 0.78 | 0.83 | 1 |

Tableau V-2. Coefficient de corrélation pour les droites $y = f(x)$. Les coefficients R significatifs sont marqués en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et très significatifs en bleus (plus de 99% de confiance).

La matrice de corrélation des concentrations nous indique la présence simultanée des éléments dans la précipitation. A partir de la connaissance des principales sources d'émission de ces éléments, nous pouvons, en première approximation, identifier les contributions de différentes sources à la composition de la pluie. Par exemple, le chlore et le sodium sont fortement corrélés entre eux, ce qui s'explique par leur source marine commune. De la même manière, nous pouvons faire les constatations suivantes :

Chapitre V – Composition de l'eau de pluie

- L'oxalate n'est corrélé qu'avec le nitrate. Cela indique qu'il a des sources anthropiques plutôt liées au trafic routier ou des sources liées à l'émission des sols en été.
- Le chlore n'est corrélé avec aucun autre composé que le sodium, ce qui implique que la fraction anthropique du chlore est faible devant sa composante marine.
- Le sulfate se trouve corrélé au nitrate, ce qui peut s'expliquer en raison de sources anthropiques communes, et au calcium, le sulfate faisant également partie de la matrice minérale ([Hwang and Ro, 2006](#)).
- L'ammonium n'est corrélé à aucun autre composé anthropique. Cela pourrait provenir du fait que les sources anthropiques d'ammonium ne sont pas liées à la combustion et au transport mais aux activités agricoles et à l'utilisation des sols, sources différentes de celles du sulfate et du nitrate.
- Le sodium, le potassium, le magnésium et le calcium sont corrélés entre eux, ce sont des minéraux qui proviennent de la matrice argileuse des sols et de l'eau de mer.

V.1.2 Contenu en radionucléides

Les niveaux d'activité mesurés dans l'eau de pluie du printemps 2006 à l'été 2007 sont présentés sur les figures V-2. Les périodes sans mesures sont, soit des périodes durant lesquelles il n'y a pas eu de précipitations, soit des périodes durant lesquelles les niveaux d'activité étaient trop faibles pour être quantifiés.

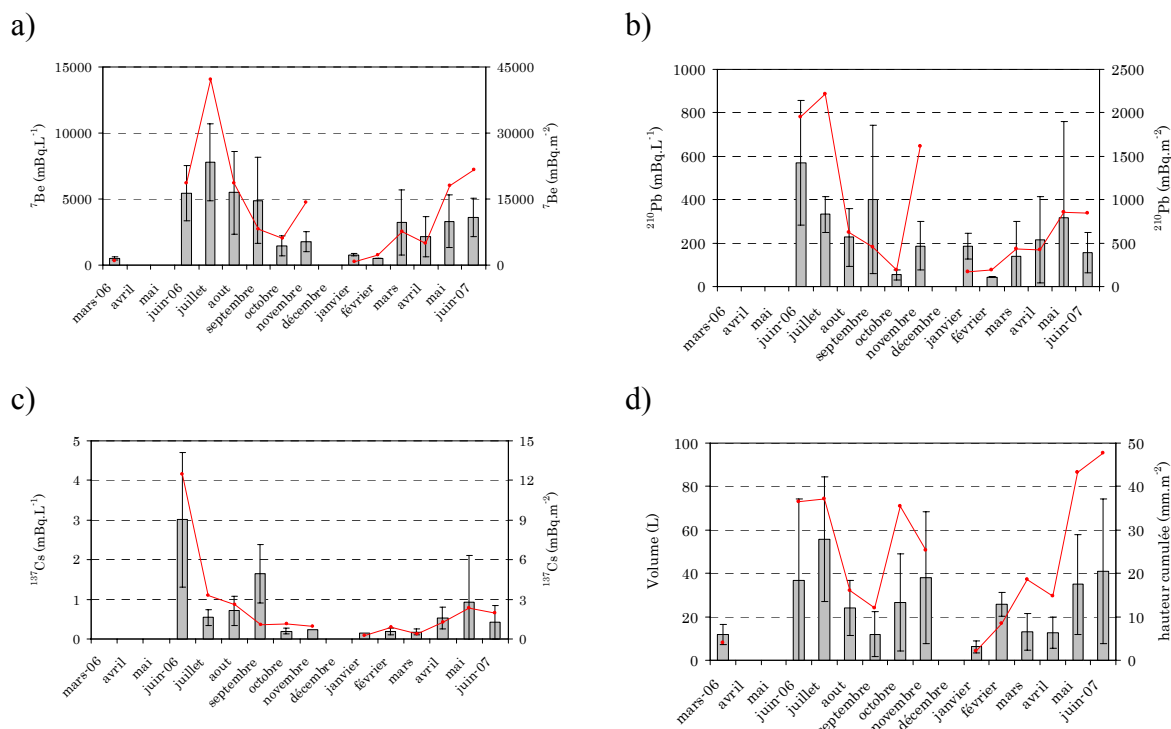


Figure V-2. Moyenne mensuelle des niveaux d'activité du ^7Be (a), du ^{210}Pb (b) et du ^{137}Cs (c) (en mBq.L^{-1}) mesurés aux Cézeaux, représentée par les histogrammes. Les activités surfaciques (mBq.m^{-2}) sont présentées sur l'axe de droite (courbe rouge). La figure d) représente les volumes d'eau de pluie moyens mensuels prélevés, en L. Les barres d'erreurs représentent l'écart type des données.

Les valeurs moyennes sont du même ordre que les valeurs basses trouvées dans la littérature (tableau I-6) avec une grande variabilité (écart type équivalent à la moyenne). Nous pouvons constater une variabilité saisonnière avec cependant une grande variabilité au sein d'un même mois. Dans le cas du ^7Be , il y a un maximum l'été et un minimum l'hiver. Cette variation a déjà été observée au cours de différents travaux (Sugihara et al., 2000 ; Caillet et al., 2001). Ce pic provient de l'augmentation du transport de la stratosphère vers la troposphère durant l'été (Young et al., 1970 ; Viezee and Singh, 1980 ; Dutkiewicz and Husain, 1985). Dans le cas du ^{210}Pb , il y a également un maximum en été, même s'il est moins marqué que dans le cas du béryllium. Il a également été observé dans d'autres sites au printemps au Japon (Sugihara et al., 2000) et en été en Suisse (Caillet et al., 2001). Cela correspond à la variation saisonnière du ^{210}Pb mesuré dans la phase aérosol qui présente un maximum l'été et un minimum l'hiver, autant au puy de Dôme qu'aux Cézeaux. L'étude des niveaux d'activité du ^{137}Cs montre une augmentation l'été de plus d'un facteur 2 par rapport au reste de l'année, observée également en Allemagne (Rosner et al., 1996). Les activités surfaciques présentent, pour chacun des radionucléides, un maximum l'été, ce qui est cohérent

avec les maxima des niveaux d'activité dans la phase aérosol observés l'été au puy de Dôme et aux Cézeaux, donc dans l'ensemble de la colonne d'air lessivée en cas de pluie.

V.1.3 Analogie composés ioniques / radionucléides

Toujours dans l'optique d'utiliser les composés ioniques comme traceurs de radionucléides en raison de la plus grande facilité à les mesurer, nous avons rassemblé dans le tableau V-3 les coefficients de corrélation entre les concentrations des composés ioniques et les niveaux d'activité des radionucléides dans la pluie récoltée aux Cézeaux, en fonction des saisons. Le sulfate, le nitrate et l'ammonium sont regroupés sous le terme « anthro. », le chlore et le sodium sont désignés par « sels marins » et les « minéraux » sont constitués du magnésium et du calcium.

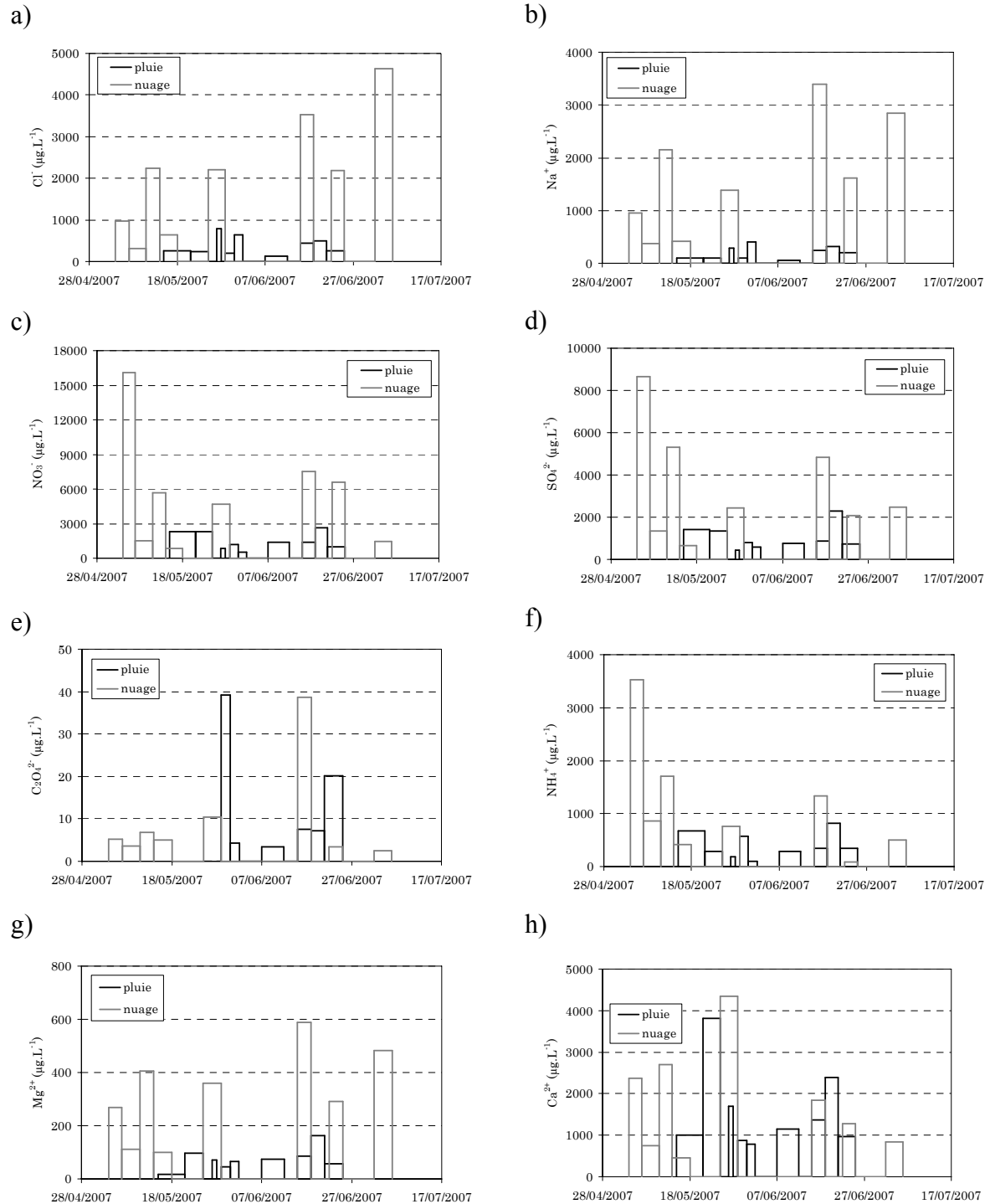
| R | | Anthro. | K ⁺ | Sels marins | minéraux |
|-----------|-------------------|---------|----------------|-------------|----------|
| hiver | ⁷ Be | -0.17 | -0.45 | -0.17 | -0.52 |
| | ¹³⁷ Cs | 0.98 | 0.95 | 0.98 | 0.88 |
| | ²¹⁰ Pb | -0.21 | -0.49 | -0.21 | -0.53 |
| printemps | ⁷ Be | 0.42 | -0.21 | 0.02 | -0.29 |
| | ¹³⁷ Cs | 0.39 | 0.34 | -0.06 | 0.84 |
| | ²¹⁰ Pb | 0.71 | 0.12 | -0.36 | 0.11 |
| été | ⁷ Be | 0.52 | 0.33 | -0.24 | 0.35 |
| | ¹³⁷ Cs | 0.67 | 0.59 | 0.16 | 0.85 |
| | ²¹⁰ Pb | 0.55 | 0.38 | -0.09 | 0.66 |
| automne | ⁷ Be | 0.14 | -0.11 | -0.16 | -0.05 |
| | ¹³⁷ Cs | 0.57 | 0.88 | 0.58 | 0.73 |
| | ²¹⁰ Pb | 0.36 | 0.02 | 0.11 | 0.15 |

Tableau V-3. Coefficient de corrélation entre les différents composés mesurés dans la pluie aux Cézeaux. Les coefficients R significatifs sont marqués en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et très significatifs en bleu (plus de 99% de confiance).

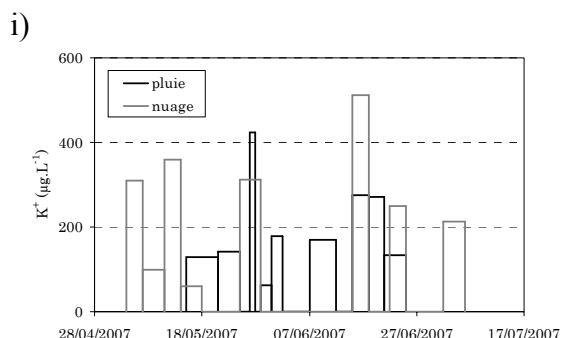
Pour l'hiver et l'automne, le nombre de points utilisés est trop faible pour que nous puissions obtenir des corrélations significatives statistiquement. En été et au printemps, nous constatons que les radionucléides sont corrélés aux composés anthropiques submicroniques. Le ²¹⁰Pb et le ¹³⁷Cs sont corrélés aux composés terrigènes (« minéraux »), ce qui est cohérent compte tenu des sources terrigènes de ces deux radionucléides. Le ¹³⁷Cs est corrélé au potassium en été, dû à l'influence des feux de biomasse. D'une façon générale, les différentes corrélations que nous observons sont similaires à celles qui ont été observées pour la phase aérosol.

V.1.4 Comparaison avec l'eau de nuage

Dans le but d'étudier les rôles respectifs du rainout et du washout, nous nous intéressons, dans cette section, aux concentrations observées dans l'eau de nuage et l'eau de pluie, représentées sur les figures V-3.



Figures V-3. Concentrations des différents composés ioniques (a : Cl^- , b : Na^+ , c : NO_3^- , d : SO_4^{2-} , e : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, f : NH_4^+ , g : Mg^{2+} , h : Ca^{2+} et i : K^+) dans l'eau de pluie (Cézeaux) et l'eau de nuage (puy de Dôme).



Nous distinguons deux cas : des concentrations équivalentes dans les deux phases (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ et Ca^{2+}) ou des concentrations supérieures dans la phase nuage (Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Na^+ , K^+ et Mg^{2+}). Dans le cas où les concentrations en nuages sont légèrement supérieures à celles de la pluie, cette observation est une conséquence du phénomène de dilution qui se fait lors des précipitations. En effet, une gouttelette de nuage est plus petite qu'une goutte d'eau, les composés chimiques y sont donc plus concentrés. Cela signifie que ces composés ne sont pas, lors de la chute de la goutte d'eau, enrichis sous le nuage. Dans le cas où les concentrations sont équivalentes, cela implique qu'il y ait un apport sous nuage (phase gaz ou aérosol) suffisant pour compenser la dilution par croissance de la gouttelette en goutte. Le tableau V-4 présente le rapport eau de nuage / eau de pluie lors de 4 événements.

| | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | Na^+ | NH_4^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} |
|-------------|---------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|
| 15-21/05/07 | 2.5 | 0.4 | 0.4 | | 4.4 | 0.6 | 0.5 | 5.5 | 0.5 |
| 27-28/05/07 | 2.8 | 5.5 | 5.7 | | 4.8 | 4.0 | 0.7 | 5.1 | 2.6 |
| 15-18/06/07 | 8.0 | 5.5 | 5.6 | 5.2 | 13.6 | 3.9 | 1.9 | 6.8 | 1.4 |
| 21-25/06/07 | 8.3 | 6.9 | 2.8 | 0.2 | 8.3 | 0.2 | 1.9 | 5.0 | 1.3 |

Tableau V-4. Rapport des concentrations dans l'eau de nuage sur l'eau de pluie.

Nous constatons que le rapport nuage/pluie calculé à l'échelle événementielle est constant pour le K^+ , le Mg^{2+} et le Ca^{2+} . Il varie entre 0.2 et 13.6 pour les autres composés, la plus grande variabilité étant observée pour les composés d'origine anthropique. La variabilité des composés anthropiques peut être due à un enrichissement de la phase gaz qui diffère suivant les périodes d'échantillonnage, ou à une stratification forte de l'aérosol qui, plus ou moins concentré à l'altitude du nuage, induit des rapports nuage/pluie différents.

Les niveaux d'activité dans le nuage ont pu être mesurés durant la campagne intensive au mois de mars 2007 et durant mai 2007. Les pluies ont été prélevées durant une année, de

juin 2006 à juin 2007. Les moyennes des niveaux d'activité des deux phases liquides, mesurés en mars et mai 2007, sont présentées dans le tableau V-5.

| | ^7Be | ^{210}Pb | ^{137}Cs |
|---------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| nuage | 26020 | 1610 | 0.50 |
| pluie | 3320 | 320 | 0.20 |
| Rapport nuage/pluie | 7.8 | 5.0 | 2.5 |

Tableau V-5. Niveaux d'activité moyens (mBq.L^{-1}) mesurés dans les gouttelettes de nuage (puy de Dôme), les gouttes de pluie (Cézeaux) et le rapport nuage/pluie.

Les niveaux d'activité mesurés pour les radionucléides naturels dans les gouttes de nuages sont en moyenne 5 fois plus importants que ceux mesurés dans l'eau de pluie, [Su and Huh \(2006\)](#) ont déjà fait ce constat. Ils concluent à un lessivage sous nuage inefficace pour ces composés. Si les concentrations dans la pluie sont le résultat de l'activation de l'aérosol en nuage, suivi du phénomène de dilution des gouttelettes de nuage lorsqu'elles précipitent, nous devons observer le même rapport nuage/pluie pour tous les composés si l'atmosphère est bien mélangée en radionucléides dans et sous le nuage. Nous avons vu section III.6.1 que le mélange semblait être homogène au vu de la comparaison des concentrations pdD/Opme (rapports pdD/Opme de 1 à 1.5 sur l'année, sauf pour le ^{137}Cs). Bien que les concentrations de chaque radionucléide soient radicalement différentes (de moins de 1 mBq L^{-1} pour le ^{137}Cs à plusieurs milliers de mBq L^{-1} pour le ^7Be), nous retrouvons le même ordre de grandeur de ce rapport nuage/pluie qui varie autour de 5, ce qui indique que le processus de lessivage sous nuage semble, en effet, ne pas dominer les concentrations retrouvées dans la pluie. Puisque nous avons, d'autre part, trouvé des rapports aérosol/nuage relativement stables, il nous semble possible, par une première méthode de calcul faisant intervenir une mesure en phase particulaire, de calculer les concentrations obtenues dans la pluie. La fonction de transfert total entre particules et pluie sera évoquée section V.4.

V.2 Dynamique de lessivage

La concentration en composés ioniques présents dans l'eau de pluie récoltée au bout de plusieurs heures peut dépendre de l'évolution de la concentration en particules présentes dans l'atmosphère au cours du temps. Nous allons donc nous intéresser à la relation concentration/volume sur une base événementielle. Le tableau V-6 présente les coefficients de corrélation des niveaux d'activité en fonction du volume d'eau précipitée.

| | | ^7Be | ^{210}Pb | ^{137}Cs |
|----------------|--------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| Évènementielle | Activité volumique | -0.08 | -0.17 | -0.22 |
| | Dépôt | 0.76 | 0.55 | 0.34 |
| mensuelle | Activité volumique | 0.56 | 0.23 | 0.13 |
| | Dépôt | 0.87 | 0.80 | 0.39 |

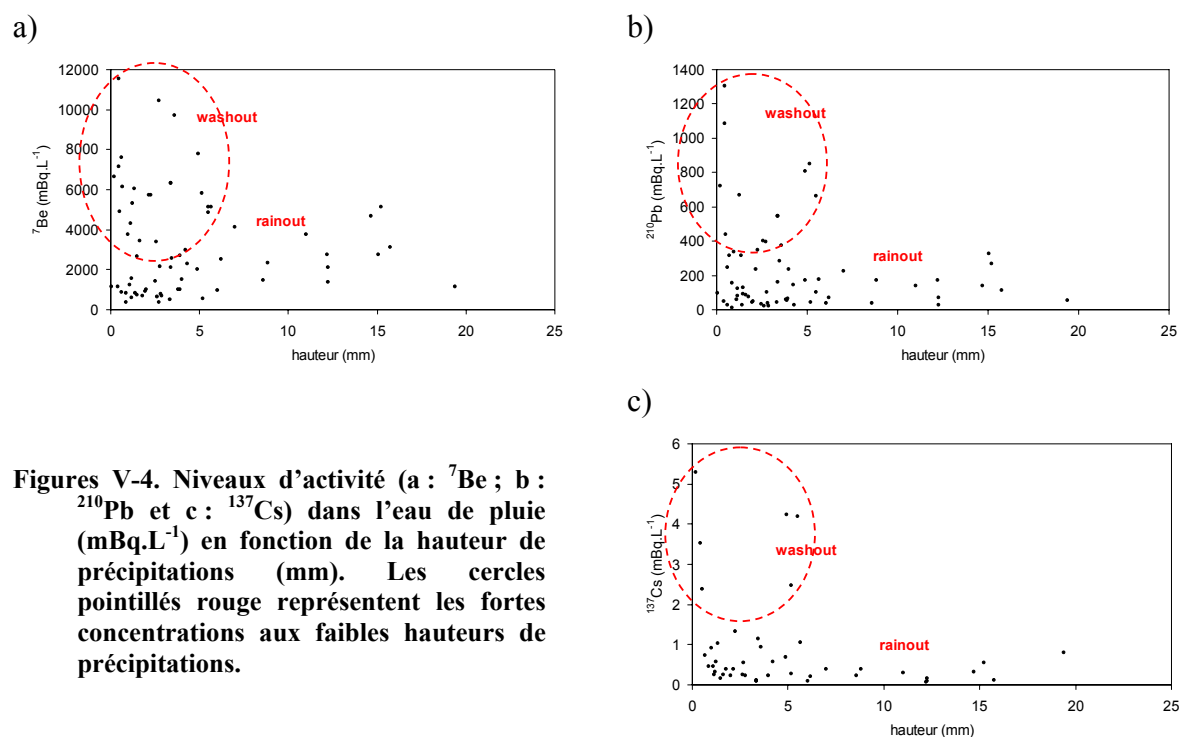
Tableau V-6. Coefficients de corrélation des droites représentant les niveaux d'activité en fonction de la quantité d'eau précipitée (en L). Les niveaux d'activité sont donnés en mBq.L^{-1} et en quantités déposées (en mBq.m^{-2}) sur une base évènementielle et mensuelle. Les coefficients R significatifs sont marqués en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et très significatifs en bleus (plus de 99% de confiance).

Le tableau V-6 permet de mettre en évidence différents aspects dans l'analyse des pluies. Tout d'abord, les dépôts sont corrélés avec le volume de la pluie, ce qui est attendu : plus il pleut, plus la masse de composés ioniques et radionucléides rabattus au sol est importante. Ce comportement a déjà été observé et expliqué par le fait que les précipitations sont le puit principal des radionucléides lorsque les stocks des différents radionucléides présents dans l'atmosphère sont importants (Turekian et al., 1983 ; Olsen et al., 1985), le dépôt sec contribuant à moins de 10% (Turekian et al., 1977 ; Talbot and Andren, 1983 ; Todd et al., 1989 ; Brown et al., 1989 ; Ioannidou and Papastefanou, 2006). Pour les concentrations, en revanche, aucune corrélation n'est observée avec les volumes d'eau. Ceci est également attendu : la théorie prévoit une décroissance exponentielle des concentrations dans l'eau de pluie avec l'augmentation des volumes d'eau de pluie. Toutefois, nous nous attendions à observer les plus faibles concentrations pour les volumes de pluie les plus grands, puisque d'après Seymour et Stout (1983), au bout de 4 mL de pluie, plus de 90% de l'aérosol est lessivé.

Une concentration constante de particules sous le nuage impliquerait que nous n'observions pas de diminution des concentrations lors de l'augmentation des volumes puisqu'il y aurait un apport constant de particules sous le nuage. Or pour l'analyse mensuelle, les pentes de ces différentes droites sont positives (85.7 ; 2.4 et 0.007 pour le ^7Be , le ^{210}Pb et le ^{137}Cs respectivement) tandis qu'elles sont négatives pour l'analyse évènementielle (-7.8 ; -1.7 et -0.01 pour le ^7Be , le ^{210}Pb et le ^{137}Cs respectivement). Cela pourrait indiquer que dans le cadre d'une analyse évènementielle, les sources situées sous le nuage ne sont pas un paramètre prédominant, ce qui n'est pas le cas pour un pas de temps plus grand. De plus, l'analyse mensuelle des données fournit de meilleures corrélations pour le dépôt et le volume

d'eau de pluie par rapport à l'analyse événementielle. Les meilleures corrélations sont pour le béryllium, le plomb et enfin le césium. De meilleures corrélations pour le béryllium par rapport au plomb ont déjà été observées (Olsen et al., 1985), cela serait dû à une contribution plus importante du dépôt sec dans le cas du ^{210}Pb . Le manque de corrélation avec le ^{137}Cs a déjà été constaté en Allemagne (Rosner et al., 1996). D'après cet auteur, le processus de précipitation joue un rôle moins important dans le dépôt du césium et donc un rôle plus important du dépôt sec.

Les corrélations donnent certaines informations sur les liens entre paramètres, mais ne permettent pas d'étudier les processus plus en détails. Afin de mieux comprendre l'importance du volume d'eau précipitée sur les concentrations mesurées, nous nous sommes intéressés à la forme de la relation entre les niveaux d'activité et les volumes d'eau de pluie. Les figures V-4 représentent les niveaux d'activité des radionucléides en fonction de la hauteur des précipitations.



Figures V-4. Niveaux d'activité (a : ^7Be ; b : ^{210}Pb et c : ^{137}Cs) dans l'eau de pluie (mBq.L⁻¹) en fonction de la hauteur de précipitations (mm). Les cercles pointillés rouge représentent les fortes concentrations aux faibles hauteurs de précipitations.

Nous observons, comme la théorie le prévoit, une décroissance exponentielle, avec les plus fortes concentrations associées aux faibles hauteurs de pluie. Cela est dû au fait que plus le volume d'eau est important, plus la concentration est faible à cause du phénomène de dilution (Tang et al., 2005) également observé par Bradley, 1970. Lorsque les hauteurs de

précipitations augmentent, les concentrations diminuent rapidement (moins de 4000 mBq.L⁻¹ pour le ⁷Be, moins de 400 mBq.L⁻¹ pour le ²¹⁰Pb et moins de 1 mBq.L⁻¹ pour le ¹³⁷Cs). De plus, les fortes concentrations aux faibles hauteurs (cercles pointillés rouge sur les figures V-4) illustrent l'importance du washout (et peut être du dépôt sec) tandis que les grandes hauteurs de pluies (en dehors des pointillés sur les figures V-4) sont plutôt représentative du lessivage en nuage. Cela vient du fait que la basse atmosphère est vite lessivée et lorsque l'épisode pluvieux est long, les composés retrouvés dans la pluie proviennent presque uniquement du nuage. Les résultats observés dans notre étude sont semblables à ceux trouvés par [Caillet et al. \(2001\)](#). Toutefois, l'évolution des niveaux de concentrations en fonction des volumes pourrait être due à la taille des gouttes de pluies. En effet, [McNeary and Baskaran \(2003\)](#) suggèrent que les échantillons avec une faible hauteur de pluie ont des activités spécifiques plus importantes car les gouttes qui précipitent durant les faibles précipitations ont une taille plus petite et donc une surface spécifique plus grande, ce qui induit un lessivage plus important. De plus, les petites gouttes de pluie coalescent entre elles et grossissent en taille tout en gardant une concentration constante. Un autre effet de la taille est le fort taux d'évaporation des faibles précipitations ([Wogman et al., 1968](#)) par rapport aux fortes, qui contribue à l'enrichissement des gouttes.

[Ishikawa et al. \(1995\)](#) ont modélisé les concentrations du ⁷Be dans l'eau de pluie avec la formule suivante (équation V.1) :

$$C(t) = ae^{-kt} + b$$

où a, k et b sont des constantes et t le temps. Il y a deux processus différents qui agissent lors d'un événement précipitant. Lorsque t est petit, le terme exponentiel est prépondérant. Il représente le lessivage des radionucléides attachés aux particules présentes sous le nuage (washout) et prédomine au début de la pluie. Inversement, le terme constant prédomine lorsque le temps augmente. A cet instant, seul le lavage en nuage (rainout) gouverne les dépôts car la colonne d'air étant devenue propre, elle ne contribue plus au chargement de la goutte de pluie.

Nous avons associé une durée d'échantillonnage pour chaque événement pluvieux. Nous avons appliqué l'équation d'[Ishikawa et al. \(1995\)](#) pour représenter nos données même si nous avons travaillé sur des événements complets et qu'ils incluent donc le dépôt sec. A

l'aide d'un programme, nous avons calculé les coefficients a, k et b de façon à représenter mathématiquement nos données. Les résultats sont présentés dans le tableau V-7.

| | a | k | b | R ² |
|-------------------------------|------|------|------|----------------|
| ⁷ Be | 3630 | 0.20 | 1870 | 0.16 |
| ¹³⁷ Cs | 8.27 | 4.51 | 0.64 | 0.51 |
| ²¹⁰ Pb | 285 | 0.36 | 125 | 0.12 |
| Cl ⁻ | 3219 | 3.81 | 1259 | 0.05 |
| NO ₃ ⁻ | 6544 | 0.90 | 1662 | 0.39 |
| SO ₄ ²⁻ | 6461 | 1.18 | 1231 | 0.47 |
| Na ⁺ | 3191 | 3.81 | 6943 | 0.11 |
| K ⁺ | 1088 | 2.42 | 208 | 0.15 |
| Mg ²⁺ | 880 | 2.31 | 111 | 0.48 |
| Ca ²⁺ | 9126 | 1.39 | 912 | 0.50 |

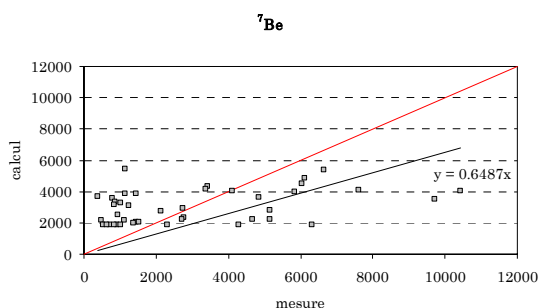
Tableau V-7. Coefficients associés à l'équation d'Ishikawa et al. (1995) pour nos données.

Les coefficients a et b obtenus pour le ⁷Be sont semblables à ceux calculés par [Ishikawa et al. \(1995\)](#). Cependant, notre coefficient k est 5 fois plus petit, ce qui implique une décroissance plus lente que celle observée par [Ishikawa et al. \(1995\)](#). Pour les autres composés, nous n'avons pas trouvé de comparaison dans la littérature. L'obtention de ces paramètres est basée sur l'échantillonnage d'un grand nombre de pluie à une fréquence événementielle, base de donnée unique en ce qui concerne le ¹³⁷Cs. Le terme constant « b » (3^{ème} colonne, tableau V-7), représentatif des concentrations en nuage, car obtenues après un long lessivage, est du même ordre de grandeur que la concentration moyenne effectivement mesurée en nuage, excepté pour le ⁷Be, le ²¹⁰Pb, le nitrate et le sulfate. Pour ces deux radionucléides, la concentration mesurée en nuage est environ 13 fois plus importante que « b ». Pour le nitrate et le sulfate, elle est 5 fois supérieure à « b » (pour une comparaison avec les données du printemps 2007, impacteur actif). D'après les mesures, nous avons déterminé que les concentrations dans la pluie étaient environ 5 fois plus faibles que celles mesurées dans les gouttelettes de nuage, il est donc normal que le paramètre « b », qui représente la pluie après pour long événement pluvieux, soit 5 fois plus faible que les concentrations en nuage.

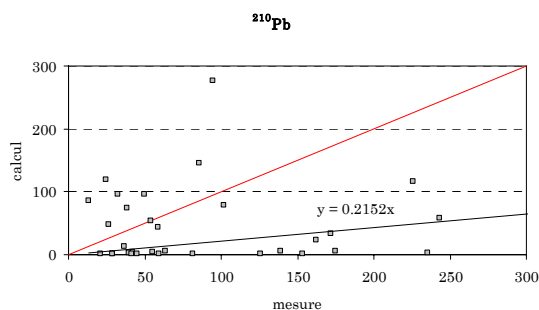
Les paramètres a, b, et k permettent, en deuxième approximation, de calculer les concentrations en ⁷Be, ¹³⁷Cs et ²¹⁰Pb dans la pluie en fonction de la hauteur d'eau, avec une incertitude de, respectivement, 37%, 0.1% et 61% pour les hauteurs d'eau inférieures à 5 mm

et de 30%, 56% et 89% pour les hauteurs d'eau supérieures à 5 mm. Les concentrations calculées ont été tracées en fonction des concentrations mesurées sur les figures V-5.

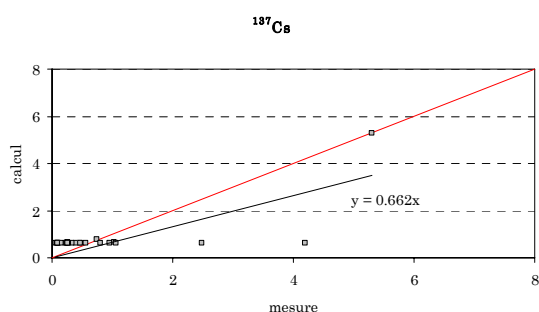
a)



b)



c)



Figures V-5. Concentrations calculées en fonction des concentrations mesurées (en mBq.L⁻¹). Les niveaux d'activité (a : ⁷Be, b : ²¹⁰Pb et c : ¹³⁷Cs) sont calculés dans l'eau de pluie suivant la relation V.1 et les coefficients a, b, et k trouvés expérimentalement.

Pour le ⁷Be et le ¹³⁷Cs, le rapport calcul / mesure (pente) est proche de 1 tandis que pour le ²¹⁰Pb, la pente est très différente de 1. Cela signifie que les erreurs du calcul sont faibles pour le ⁷Be et le ¹³⁷Cs alors que les erreurs commises par le calcul sont grandes pour le ²¹⁰Pb.

V.3 Etude de l'influence de l'origine de la masse d'air

Les masses d'air ont été classées suivant le découpage décrit section II.3. L'intérêt de cette classification est de mettre en évidence les caractéristiques chimiques propres à chaque type de masses d'air.

La composition de la pluie est étudiée en fonction de l'origine des masses d'air afin d'évaluer l'influence du transport longue distance sur les mesures.

V.3.1 Cas des composés ioniques

Le tableau V-8 présente les concentrations moyennes ainsi que les écarts types des différents composés ioniques mesurés dans la pluie aux Cézeaux.

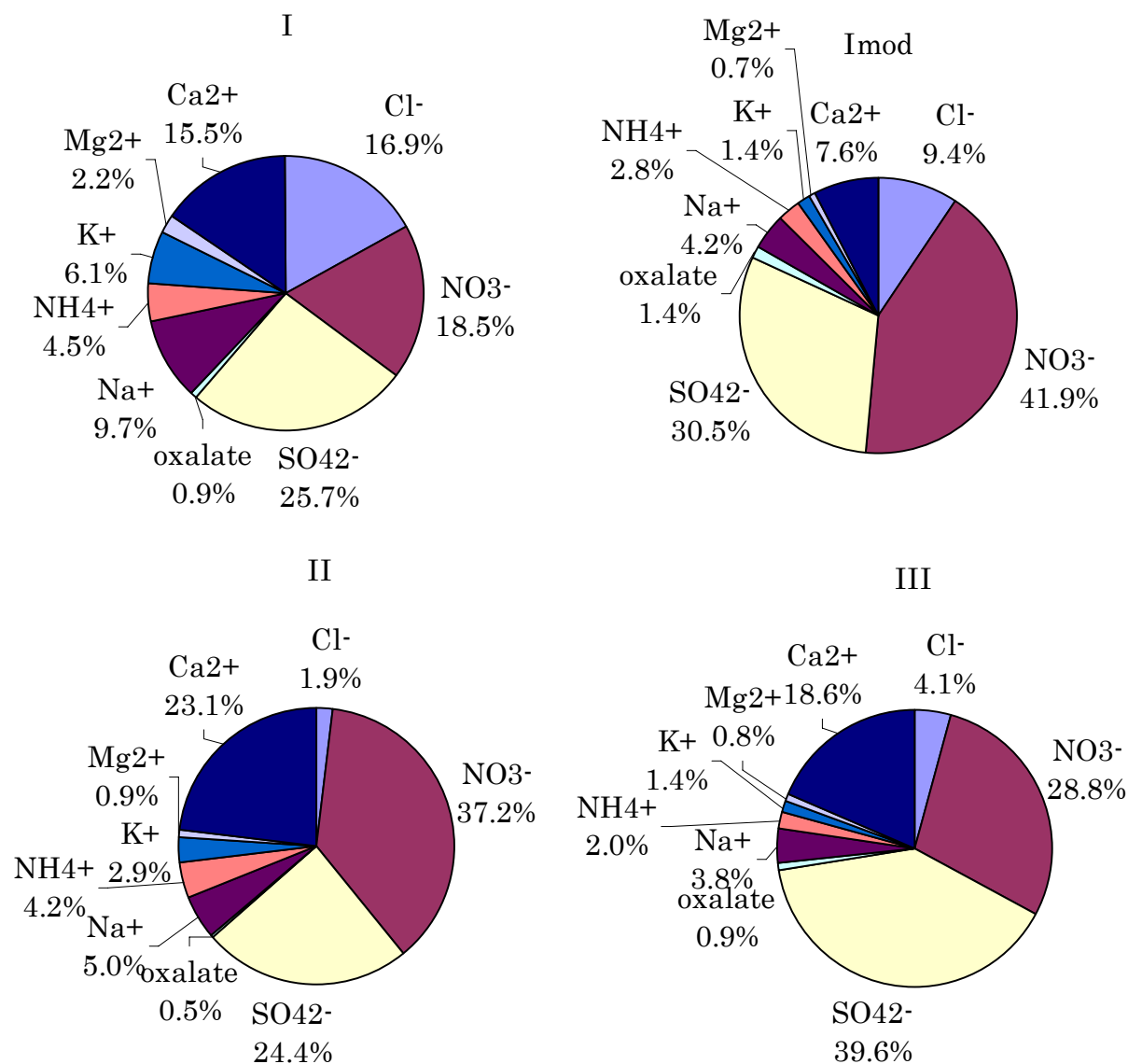
| | I | Imod | II | III |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Cl ⁻ | 1780 ± 2960 | 1321 ± 1537 | 352 ± 240 | 641 ± 1071 |
| NO ₃ ⁻ | 1098 ± 947 | 2656 ± 1684 | 4187 ± 3504 | 2580 ± 2219 |
| SO ₄ ²⁻ | 1073 ± 848 | 1446 ± 788 | 1779 ± 1514 | 2289 ± 2384 |
| C ₂ O ₄ ²⁻ | 39 ± 37 | 44 ± 32 | 42 ± 41 | 58 ± 56 |
| Na ⁺ | 1231 ± 2028 | 972 ± 830 | 185 ± 106 | 439 ± 840 |
| NH ₄ ⁺ | 450 ± 246 | 674 ± 398 | 1053 ± 1039 | 523 ± 233 |
| K ⁺ | 169 ± 198 | 107 ± 105 | 149 ± 174 | 203 ± 455 |
| Mg ²⁺ | 97 ± 80 | 127 ± 108 | 76 ± 57 | 162 ± 293 |
| Ca ²⁺ | 474 ± 327 | 859 ± 309 | 1731 ± 1917 | 2424 ± 3494 |

Tableau V-8. Moyenne et écart type de la composition de la pluie en fonction de l'origine de la masse d'air. Les concentrations sont données en µg.L⁻¹.

Plusieurs similitudes avec les particules peuvent être remarquées, comme déjà évoqué dans l'analyse saisonnière. L'analyse des sels de mer (Cl⁻ et Na⁺) montre des concentrations plus importantes dans le cas des masses d'air marines (secteur I, Imod et III) par rapport aux masses d'air continentales. Les concentrations moyennes, tous secteurs confondus, en sels de mer ([Cl⁻] = 1002 µg.L⁻¹ et [Na⁺] = 933 µg.L⁻¹) sont du même ordre que celles mesurées à Versoix, Suisse (Caillet et al., 2001). Dans le cadre des masses d'air marines et des masses d'air marines modifiées, nous pouvons noter que le sodium est en concentration moins importante pour les masses d'air Imod alors que les concentrations en chlore sont identiques dans les deux cas. Or dans l'aérosol, un déficit en chlore est généralement constaté par rapport au sel de mer après un passage de la masse d'air marine au dessus d'un environnement pollué dû au dégazage de HCl après réaction avec le NO₃⁻. Dans le cas des pluies, le chlore étant « enrichi » par rapport au sodium, cela implique qu'il y ait eu un enrichissement préférentiel sous le nuage en Cl⁻ venant de la phase gaz dans le cas des masses d'air Imod. Nous pouvons également constater un enrichissement en nitrate, sulfate et ammonium dans la masse d'air Imod par rapport à I, ce qui était attendu compte tenu de l'influence anthropique de ce secteur géographique. Le calcium se trouve en concentrations plus importantes dans les masses d'air continentales (secteur II) et méditerranéennes (secteur III). En effet, le calcium est un composé très présent dans les sols, notamment dans les poussières désertiques. Il a déjà été constaté un enrichissement en calcium dans l'eau de pluie proportionnel au temps de passage

au-dessus des continents (Caillet et al., 2001). La concentration moyenne du calcium ($1846 \mu\text{g.L}^{-1}$) est également du même ordre de grandeur que celle mesurée par Caillet et al. (2001). Les variations de concentrations du nitrate, du sulfate et de l'ammonium sont les mêmes que celles observées pour les aérosols (plus présents dans les masses d'air II et III).

Les figures V-6 représentent la composition moyenne des pluies (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) en fonction de l'origine des masses d'air.



Figures V-6. Faciès des pluies (fraction massique) en fonction de leur origine.

L'étude des figures V-6 nous permet de constater que, quelle que soit l'origine de la masse d'air, les fractions de l'oxalate, du potassium et du magnésium varient peu, tandis que

nous constatons l'importance des sels marins pour les masses d'air marines (I puis Imod). Nous pouvons noter la prédominance du nitrate comme composé anthropique dans les secteurs continentaux contenant des zones peuplées (principalement Imod, II et III). Le sulfate représente entre 25% et 40%, ce qui est cohérent avec le fait qu'il est l'un des principaux constituants de la phase aérosol. Nous constatons également que le calcium représente une plus grande fraction dans le cas des masses d'air II et III, ce qui est attribué à l'influence des continents.

V.3.2 Cas des radionucléides

Le tableau V-9 présente les niveaux d'activité moyens ainsi que les écarts types des différents radionucléides mesurés dans l'eau de pluie aux Cézeaux en fonction du secteur traversé par la masse d'air.

| | ^7Be | ^{210}Pb | ^{137}Cs |
|------|----------------------|--------------------|----------------------|
| I | 2566 ± 2899 (15) | 114 ± 118 (15) | 0.41 ± 0.43 (8) |
| Imod | 4325 ± 3177 (13) | 231 ± 279 (13) | 0.73 ± 0.62 (10) |
| II | 2963 ± 1666 (16) | 196 ± 177 (16) | 0.43 ± 0.30 (13) |
| III | 3614 ± 2500 (15) | 406 ± 382 (14) | 2.17 ± 1.91 (10) |

Tableau V-9. Moyenne et écart type des niveaux d'activité mesurés dans l'eau de pluie. Les niveaux d'activité sont donnés en mBq.L^{-1} , le nombre de valeurs est donné entre parenthèses.

Le ^7Be ne présente pas de variations significatives particulières en fonction du secteur de la masse d'air, ce qui était attendu compte tenu de ses sources atmosphériques. Le ^{137}Cs et le ^{210}Pb ont des niveaux d'activité supérieurs pour les masses d'air méditerranéennes, ce qui est cohérent avec les stocks importants de ce secteur et les observations faites pour la phase aérosol.

Au sein d'une même saison, nous avons observé un écart type d'environ 90% de la moyenne. Cette variabilité est la même lorsque les échantillons sont découpés en fonction de l'origine des masses d'air, ce qui indique que le type de masse d'air est un paramètre aussi important que la saison dans la détermination des niveaux d'activité mesurés dans la pluie.

V.3.3 Analogie composés ioniques / radionucléides

Les coefficients de corrélation entre les radionucléides et les composés ioniques mesurés dans l'eau de pluie prélevée aux Cézeaux sont présentés dans le tableau V-10. Le sulfate, le nitrate et l'ammonium sont regroupés sous le terme « anthro. », le chlore et le sodium sont désignés par « sels marins » et les « minéraux » sont constitués du magnésium et du calcium.

| R | | Anthro. | K ⁺ | Sels marins | minéraux |
|------|-------------------|---------|----------------|-------------|----------|
| I | ⁷ Be | 0.67 | 0.31 | -0.05 | 0.31 |
| | ¹³⁷ Cs | 0.18 | 0.41 | 0.34 | 0.38 |
| | ²¹⁰ Pb | 0.39 | 0.16 | -0.22 | -0.08 |
| Imod | ⁷ Be | 0.62 | -0.09 | -0.20 | -0.03 |
| | ¹³⁷ Cs | 0.21 | 0.33 | -0.36 | 0.11 |
| | ²¹⁰ Pb | 0.47 | -0.08 | -0.47 | 0.22 |
| II | ⁷ Be | 0.35 | 0.35 | 0.02 | -0.10 |
| | ¹³⁷ Cs | 0.61 | 0.31 | 0.36 | 0.87 |
| | ²¹⁰ Pb | 0.66 | 0.63 | 0.04 | 0.13 |
| III | ⁷ Be | 0.65 | 0.42 | 0.05 | 0.57 |
| | ¹³⁷ Cs | 0.69 | 0.61 | 0.52 | 0.82 |
| | ²¹⁰ Pb | 0.56 | 0.40 | 0.37 | 0.67 |

Tableau V-10. Coefficients de corrélation entre les radionucléides et les composés ioniques mesurés dans l'eau de pluie aux Cézeaux. Les coefficients R significatifs sont marqués en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et très significatifs en bleus (plus de 99% de confiance).

L'analyse des corrélations entre les composés ioniques et les radionucléides dans la pluie a révélé un comportement similaire à celui de la phase aérosol. Les corrélations entre les radionucléides et les composés anthropiques (nitrate, sulfate et ammonium) sont attribuées à une taille similaire des aérosols. Dans les masses d'air continentales et méditerranéennes, le ¹³⁷Cs et le ²¹⁰Pb sont corrélés aux composés terrigènes (calcium, magnésium). Cette corrélation est due aux sources terrigènes du ¹³⁷Cs et du ²¹⁰Pb.

V.4 Rapport de lessivage

Les rapports de lessivage entre la phase aérosol et la phase pluie qui seront discutés dans la section suivante ont été calculés avec la formule généralement utilisée dans la littérature (décrite section I.4.3) et rappelée ici :

$$W_r = \frac{\rho \cdot C_{pluie}(X)}{C_{aerosol}(X)}$$

Il faut cependant garder à l'esprit que ces rapports sont calculés sur des pas de temps légèrement différents entre l'échantillonnage de la pluie et l'échantillonnage de l'aérosol. En effet, les échantillons de pluie sont constitués des pluies récoltées entre le lavage des tables de collecte et la récolte qui intervient juste après la pluie tandis que pour l'aérosol, les filtres sont échantillonnés sur 3 ou 4 jours, indépendamment des précipitations.

La formule utilisée pour décrire le transfert d'un composé de la phase aérosol vers la phase pluie est critiquable. Le rapport de lessivage est décrit comme une grandeur sans dimension. Or, lorsqu'on fait une analyse des unités, il s'avère que les unités du rapport de lessivage sont : kg d'air / kg de pluie. Nous avons, malgré cela, calculé les rapports de lessivage avec nos données de façon à comparer avec la littérature mais nous pouvons mettre en cause le sens physique de ce paramètre. Au lieu d'utiliser la densité de l'air, il faudrait utiliser une grandeur qui décrit la quantité d'eau de pluie recueillie sur 1 m² par quantité d'air traversé (hauteur de la couche limite * 1 m²), sorte d'équivalent du LWC de la phase nuage. Le lessivage des particules débute au sein de la phase liquide du nuage. Lorsque la croissance des gouttelettes de nuage en gouttes de pluie a eu lieu, elles commencent à précipiter. Les particules d'aérosols sont ensuite lessivées depuis la base du nuage jusqu'au niveau des pluviomètres, d'où la nécessité de prendre en compte la hauteur de la colonne atmosphérique sous le nuage. Plus celle-ci est grande, plus la quantité d'aérosol lessivée est importante et donc plus l'eau de pluie potentiellement chargée.

Les rapports de lessivage ont été calculés soit avec la composition de l'aérosol en couche limite (Opme pour les radionucléides et Cézeaux pour les composés ioniques), soit avec la composition en altitude (puy de Dôme).

V.4.1 Cas des composés ioniques

Les rapports de lessivage sont calculés avec les concentrations en composés ioniques contenus dans la phase particulaire prélevée aux Cézeaux et au puy de Dôme. Les résultats sont présentés dans le tableau V-11.

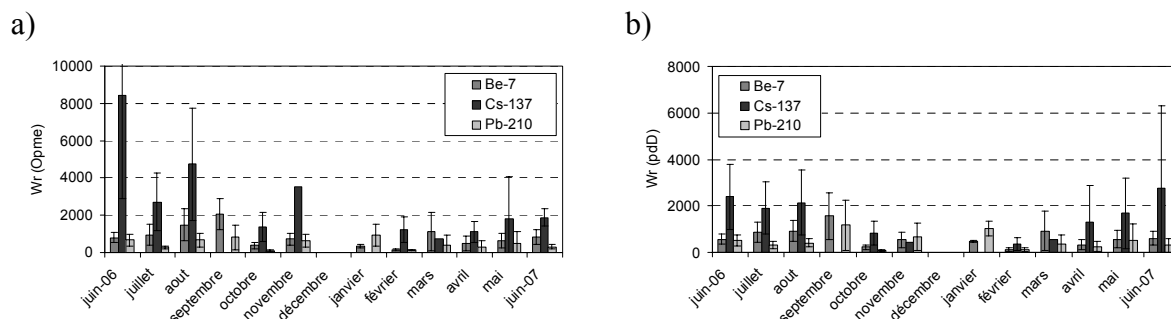
| | | Puy de Dôme | | Cézeaux |
|-----------------------------|---------|--------------------|---------|------------------|
| | valeurs | moyenne | valeurs | moyenne |
| NO_3^- | 11 | 78620±84727 (107%) | 21 | 4703±3886 (82%) |
| SO_4^{2-} | 15 | 2830±2621 (92%) | 21 | 1921±4266 (222%) |
| $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | 8 | 1993±1294 (64%) | 12 | 1639±3477 (212%) |
| NH_4^+ | 16 | 4424±3966 (89%) | 21 | 1893±3406 (179%) |
| K^+ | 15 | 7949±6547 (82%) | 20 | 2629±3053 (116%) |

Tableau V-11. Moyenne et écart type (variabilité par rapport à la moyenne) des rapports de lessivage moyens calculés avec la concentration de l'aérosol au puy de Dôme et aux Cézeaux pour la période mars-juin 2007.

Nous remarquons des valeurs 5 fois plus importantes au puy de Dôme par rapport aux Cézeaux. Cela est dû aux concentrations de l'aérosol du puy de Dôme inférieures à celles des Cézeaux. Nous notons également une variabilité (calculée comme un écart type) grande devant la moyenne, elle représente entre 82 et 222% de la moyenne aux Cézeaux. Cette variabilité est, en moyenne, de 20% plus faible au puy de Dôme par rapport aux Cézeaux. Nous attendons, pour un composé donné, un rapport de lessivage constant si l'aérosol est réellement représentatif de l'ensemble du nuage et de la colonne d'air lessivée. La variabilité plus faible du rapport de lessivage observé au puy de Dôme par rapport aux Cézeaux indiquerait que **les aérosols récoltés au puy de Dôme sont plus représentatifs de ce qui est lessivé par la pluie le long de la colonne d'air sous le nuage.**

V.4.2 Cas des radionucléides

Les rapports de lessivage sont calculés avec les niveaux d'activités des aérosols mesurés à Opme et au puy de Dôme. Les résultats sont présentés dans les figures V-7.



Figures V-7. Evolution temporelle du rapport de lessivage à Opme (a) et au puy de Dôme (b) entre juin 2006 et juin 2007.

Les variations temporelles des rapports de lessivage montrent dans le cas du béryllium deux maxima : un en septembre et un en mars aussi bien pour la couche limite qu'en altitude. Pour le césium et le plomb, il y a une variation saisonnière avec un minimum l'hiver. Cette variation correspond à la variation saisonnière des radionucléides de la phase aérosol avec un maximum en été (section III.2.3.1). La concentration en aérosol se trouve au dénominateur donc un maximum sur l'aérosol donnerait un minimum pour le rapport de lessivage. Il semble donc que la variation saisonnière de la concentration dans la pluie soit encore plus marquée que celle de l'aérosol : la pluie serait plus enrichie en été par rapport à l'hiver que ne l'est l'aérosol. Dans le cas d'un composé bien mélangé, cela provient de la combinaison entre la composition de l'aérosol et la hauteur de la couche limite, laquelle va déterminer la valeur du rapport de lessivage. C'est pour cela qu'en été, la couche limite qui est plus haute implique un rapport de lessivage élevé (alors qu'il ne devrait pas l'être). Le tableau V-12 présente les rapports de lessivage moyens et l'écart type associé.

| | | ⁷ Be | ¹³⁷ Cs | ²¹⁰ Pb |
|-------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Puy de Dôme | Nombre de valeurs | 63 | 39 | 61 |
| | Moyenne | 594 | 1744 | 396 |
| | Ecart type | 548 (92) | 1992 (114) | 472 (119) |
| Opme | Nombre de valeurs | 63 | 36 | 61 |
| | Moyenne | 782 | 3083 | 415 |
| | Ecart type | 687 (87) | 3791 (122) | 454 (109) |

Tableau V-12. Valeurs moyennes et écart types (variabilité par rapport à la moyenne) des rapports de lessivage pour les différents radionucléides au puy de Dôme et à Opme. Le nombre de valeurs utilisées est également représenté.

Nous pouvons déjà constater que les valeurs sont équivalentes quel que soit le site de prélèvement des aérosols pour le ⁷Be et le ²¹⁰Pb. Ils sont du même ordre de grandeur que ceux précédemment mesurés dans la littérature (tableau I-7). Par contre, le rapport de lessivage est deux fois plus important à Opme par rapport au puy de Dôme dans le cas du césium. Ceci est dû au fait que les niveaux d'activité du ¹³⁷Cs dans la phase aérosol sont plus importants au puy de Dôme qu'à Opme. Pour le ¹³⁷Cs, les rapports de lessivage que nous avons mesurés sont d'un ordre de grandeur plus grand que ceux obtenus dans la littérature (tableau I-7). Ceci est principalement dû à des niveaux d'activité plus faibles mesurés dans la phase aérosol par rapport à la littérature (section III.4), ce qui est certainement imputable au pas de temps plus court que nous avons utilisé et à une limite de détection plus basse de l'appareil de mesure. Les écarts types sont similaires sur les deux sites (108 en moyenne au puy de Dôme et 106 à

Opme). Nous n'observons pas de différence entre la couche limite et le puy de Dôme, ce qui est cohérent avec l'idée que les radionucléides sont répartis de façon plus homogène dans la troposphère que les composés ioniques et carbonés.

Le fait d'observer une variation saisonnière marquée nous permet de pouvoir appliquer une valeur de rapport de lessivage par saison, ce qui en réduit la variabilité par rapport à une valeur moyenne sur l'année. Cette étude permet donc de réduire l'incertitude sur le rapport de lessivage.

Afin de réduire davantage la variabilité des rapports de lessivage calculés de façon classique, nous allons étudier, dans la section suivante, les variations des rapports de lessivage en fonction de différents paramètres météorologiques.

V.4.3 Influence des différents paramètres météorologiques

Une étude du rapport de lessivage a été réalisée en fonction des différents paramètres météorologiques à notre disposition afin de savoir desquels pouvaient dépendre les rapports de lessivage.

V.4.3.1 Influence du type de masse d'air

Dans cette section, les échantillons ont été classés suivant l'origine des masses d'air (section II.3). On s'attend à ce que les rapports de lessivage soient constants quelle que soit la masse d'air, sauf si des paramètres tels que hauteur de couche limite, type de nuage et pluie sont eux même dépendants des types de masse d'air, ou si le degré de stratification verticale de l'aérosol varie en fonction du type de masse d'air.

Cas des composés ioniques

Les rapports de lessivage des composés ioniques submicroniques sont présentés dans le tableau V-13, en fonction du type de masse d'air.

Chapitre V – Composition de l’eau de pluie

| | Puy de Dôme | | | | Cézeaux | | | |
|---|--------------------|---------------------|------------------------|-------|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| | I | Imod | II | III | I | Imod | II | III |
| NO ₃ ⁻ | 17936±5478 (30) | 78086±69062 (88) | 105705±113355 (107) | | 1164±349 (29) | 5180±4730 (91) | 4879±3744 (76) | 5628±3118 (55) |
| SO ₄ ²⁻ | 1213±368 (30) | 2914±2673 (91) | 3763±2968 (78) | 800 | 325±7 (2) | 3795±6951 (183) | 1192±780 (65) | 884±569 (64) |
| C ₂ O ₄ ²⁻ | 752 | 2232±195 (8) | 2821±1373 (48) | 30 | 148 | 4050±5219 (128) | 660±331 (50) | 9±1 (11) |
| NH ₄ ⁺ | 1892±1739 (91) | 3907±3379 (86) | 7293±4329 (59) | 1045 | 271±225 (83) | 3305±5470 (165) | 1572±1035 (65) | 894±561 (62) |
| K ⁺ | 11967±2779 (23) | 9861±7859 (79) | 3204±1586 (49) | 17382 | 1441±505 (35) | 4355±4623 (106) | 1785±1683 (94) | 3739±113 (3) |
| moy | 6752 | 19400 | 24557 | | 669 | 4137 | 2017 | 2230 |

Tableau V-13. Valeurs moyennes et écarts types (variabilité par rapport à la moyenne) du rapport de lessivage en fonction du type de masse d’air au puy de Dôme et aux Cézeaux, le rapport de lessivage moyen est calculé sur la dernière ligne du tableau.

Les rapports de lessivage des composés anthropiques sont plus importants pour les masses d’air provenant de secteurs continentaux (Imod, II et III), surtout sur le site des Cézeaux. Cela peut s’expliquer par des concentrations dans l’eau de pluie plus faibles ou par des concentrations en phase particulaire plus importantes au sol par rapport au reste de la colonne d’air dans le secteur marin.

Compte tenu du diamètre de coupure de l’aérosol au puy de Dôme (PM₁), nous ne pouvons pas conclure quant à la variabilité des rapports de lessivage des composés supermicroniques au puy de Dôme. Pour les composés submicroniques, les espèces les moins variables sont NO₃⁻, SO₄²⁻ et K⁺ pour les masses d’air I, NH₄⁺ pour II et III ; et C₂O₄²⁻ pour les masses d’air Imod et II.

La variabilité du rapport de lessivage est maximale pour Imod, surtout aux Cézeaux, tandis qu’elle est la plus faible pour I. Nous pouvons choisir d’appliquer un rapport de lessivage pour chaque type de masse d’air afin de réduire l’incertitude du rapport de lessivage

Cas des radionucléides

Le tableau V-14 présente les rapports de lessivage en fonction de l’origine des masses d’air au puy de Dôme et à Opme.

| | Puy de Dôme | | | Opme | | |
|------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | ⁷ Be | ¹³⁷ Cs | ²¹⁰ Pb | ⁷ Be | ¹³⁷ Cs | ²¹⁰ Pb |
| I | 433 ± 385 (15 ; 88) | 2517 ± 3749 (6 ; 148) | 314 ± 378 (15 ; 120) | 650 ± 701 (15 ; 107) | 1784 ± 1515 (6 ; 84) | 306 ± 354 (15 ; 115) |
| Imod | 1049 ± 823 (12 ; 78) | 1950 ± 1116 (7 ; 57) | 564 ± 584 (12 ; 103) | 1152 ± 887 (12 ; 76) | 2802 ± 2896 (6 ; 103) | 460 ± 448 (12 ; 97) |
| II | 579 ± 411 (14 ; 70) | 875 ± 572 (12 ; 65) | 328 ± 417 (14 ; 127) | 841 ± 711 (14 ; 84) | 1390 ± 694 (10 ; 49) | 388 ± 484 (14 ; 124) |
| III | 536 ± 377 (15 ; 70) | 1994 ± 1554 (10 ; 77) | 498 ± 514 (14 ; 108) | 696 ± 334 (15 ; 47) | 6182 ± 5355 (10 ; 86) | 619 ± 509 (14 ; 82) |

Tableau V-14. Valeurs moyennes et écarts types du rapport de lessivage en fonction du type de masse d'air au puy de Dôme et à Opme. Le nombre de valeurs et la variabilité par rapport à la moyenne sont entre parenthèses.

Pour le ²¹⁰Pb, les rapports de lessivage sont équivalents quels que soient l'origine de la masse d'air et le site de référence pour l'aérosol. Il n'y a donc pas d'effet de stratification de l'aérosol dépendant du type de masse d'air, qui influencerait le calcul du rapport de lessivage. Au puy de Dôme et à Opme, les rapports de lessivage du ⁷Be des masses d'air marine (I), continentale (II) et méditerranéenne (III) sont également constants aux alentours de 500-700 alors qu'il est 2 fois plus grand pour les masses d'air marine modifiée (Imod), peut être à cause d'une stratification différente du ⁷Be pour les masses d'air Imod. Dans le cas du ¹³⁷Cs, le rapport de lessivage est en général proche de 2000, sauf pour les masses d'air continentales (II) pour lesquelles il est plus proche de 1000 (indiquant des concentrations dans la phase aérosol plus élevées que pour les autres masses d'air) et sauf pour les masses d'air méditerranéennes pour lesquelles le calcul à partir de l'aérosol de Opme donne une valeur très au-dessus de la moyenne (6000) (indiquant que la phase liquide est trop concentrée par rapport à l'aérosol, ce qui est certainement dû au transport longue distance du ¹³⁷Cs à haute altitude, que l'on retrouve dans la pluie). A nouveau, il est dans ce cas plus judicieux d'utiliser les valeurs en aérosol du pdD pour le calcul du lessivage. Il n'existe pas à notre connaissance d'étude sur la variabilité du rapport de lessivage en fonction de l'origine des masses d'air dans la littérature, nous ne pouvons donc pas comparer nos valeurs avec la littérature.

La variabilité que nous observons est légèrement plus faible à Opme (87%) par rapport au puy de Dôme (92%). Malgré un découpage des rapports de lessivage en fonction du type de masse d'air, l'écart type du ²¹⁰Pb reste du même ordre que la moyenne, il ne semble donc pas que le type de masse d'air soit un paramètre important dans la détermination des rapports de lessivage des radionucléides. Pour le ⁷Be et le ¹³⁷Cs, les écarts types diminuent d'environ

20%. Pour ces deux composés, le type de masse d'air semble être un paramètre important pour le calcul du rapport de lessivage.

V.4.3.2 Influence du spectre des gouttes

Le spectre des gouttes est représenté par le diamètre moyen des gouttes de pluie. Ce diamètre est connu grâce au disdromètre situé à Opme. Le but de cette section est d'étudier une relation éventuelle entre la taille des gouttes de pluie et le rapport de lessivage.

Cas des composés ioniques

Le tableau V-15 présente les coefficients de corrélation entre les rapports de lessivage (calculés au puy de Dôme (pdD) et aux Cézeaux (Cx)) et le diamètre moyen des gouttes de pluie.

| | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | C ₂ O ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ |
|-----|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| pdD | | -0.61 | -0.70 | -0.36 | | -0.77 | 0.38 | | |
| Cx | -0.53 | -0.32 | -0.08 | 0.35 | 0.50 | -0.11 | 0.12 | -0.50 | -0.54 |

Tableau V-15. Coefficients de corrélation entre les rapports de lessivages des composés ioniques (calculés au puy de Dôme et aux Cézeaux) et le diamètre moyen des gouttes de pluie, les coefficients significatifs statistiquement (entre 95 et 99% de confiance) sont représentés en rouge.

L'analyse du tableau V-15 nous montre que les rapports de lessivage ne sont pas corrélés avec le diamètre volumique moyen des gouttes de pluie quel que soit le composé considéré aux Cézeaux. Au puy de Dôme, les rapports de lessivage du sulfate et de l'ammonium sont corrélés de façon significative avec le diamètre moyen des gouttes de pluie, ce qui n'est pas le cas pour les autres composés. Le signe négatif de la corrélation indique une anticorrélation. Cela signifie qu'il y a des rapports de lessivage faible pour des grosses gouttes de pluie : soit les concentrations de la phase aérosol sont élevées soit les concentrations de la phase pluie sont faibles. Cela est en accord avec le fait que les gouttes de pluie avec un petit diamètre ont un temps de résidence et une surface plus grande que les grosses gouttes, ce qui implique qu'elles lessivent mieux les gaz et aérosols (Lee et al., 2000) mais également avec le fait que les petites gouttes sont moins diluées que les grosses. Il est également possible que cette relation soit liée à l'effet indirect des aérosols : plus il y a d'aérosols dans la masse d'air, plus les gouttelettes de nuage sont nombreuses et petites, plus les gouttes de pluie sont petites,

et d’un autre côté, plus la masse d’air est polluée, plus le gradient d’aérosol de pollution est grand en couche limite (beaucoup plus d’aérosol près du sol) et plus le rapport de lessivage est élevé au puy de Dôme.

Cas des radionucléides

Le tableau V-16 présente les coefficients de corrélation entre les rapports de lessivage (calculés au puy de Dôme et à Opme) et le diamètre moyen des gouttes de pluie.

| | ⁷ Be | ¹³⁷ Cs | ²¹⁰ Pb |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Puy de Dôme | -0.27 | -0.01 | -0.18 |
| Opme | -0.20 | 0.28 | -0.12 |

Tableau V-16. Coefficients de corrélation des droites entre les rapports de lessivage (au puy de Dôme et à Opme) et le diamètre des gouttes de pluie.

L’analyse du tableau V-16 montre que les rapports de lessivage ne sont pas corrélés avec le diamètre volumique moyen des gouttes de pluie quels que soient le radionucléide et le site considérés.

Pour les composés ioniques, la taille des gouttes de pluie est à prendre en compte puisque plus les gouttes sont petites, plus le rapport de lessivage est grand alors que pour les radionucléides, le diamètre moyen des gouttes de pluie ne semble pas influencer les rapports de lessivage.

V.4.3.3 Influence du taux de précipitation

Le taux de précipitation est donné en mm.h⁻¹, il est connu grâce au disdromètre situé à Opme.

Cas des composés ioniques

Le tableau V-17 présente les coefficients de corrélation entre les rapports de lessivage (au puy de Dôme et aux Cézeaux) et le taux moyen de précipitation.

| | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | C ₂ O ₄ ²⁻ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ |
|-----|-----------------|------------------------------|-------------------------------|---|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| pdD | | -0.46 | -0.53 | -0.41 | | -0.61 | 0.36 | | |
| Cx | -0.44 | -0.34 | -0.14 | 0.39 | -0.41 | -0.18 | 0.01 | -0.44 | -0.51 |

Tableau V-17. Coefficients de corrélation entre les rapports de lessivages des composés ioniques (calculés au puy de Dôme et aux Cézeaux) et le taux moyen de précipitation.

L'analyse du tableau V-17 nous montre une anticorrélation entre les rapports de lessivage et le taux de précipitation quels que soient le composé ionique et le site considérés. Toutefois, cette anticorrélation n'est pas statistiquement significative, cela est probablement dû au faible nombre de points utilisés. En Norvège, des observations ont montré une anticorrélation entre le rapport de lessivage du sulfate et le taux de précipitation ([Whelpdale, 1981](#)), indiquant que plus le taux de précipitation est élevé, plus le rapport de lessivage est faible. Ceci rejoint l'observation que nous avons faite sur une anticorrélation entre volume d'eau précipitée et concentrations de la pluie récoltée section V.2.

Cas des radionucléides

Le tableau V-18 présente les coefficients de corrélation entre les rapports de lessivage (puy de Dôme et Opme) et le taux moyen de précipitation.

| | ⁷ Be | ¹³⁷ Cs | ²¹⁰ Pb |
|-------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Puy de Dôme | -0.18 | 0.04 | -0.10 |
| Opme | -0.11 | 0.27 | -0.05 |

Tableau V-18. Coefficients de corrélation entre les rapports de lessivage et le taux de précipitation.

L'analyse du tableau V-18 nous montre que les rapports de lessivage ne sont pas corrélés avec le taux de précipitation quels que soient le radionucléide et le site considérés. Nous avons utilisé au moins 35 points pour ce calcul, nous ne pouvons donc pas attribuer le manque de corrélation à un faible nombre de points. Cela signifie que le taux de précipitation n'est pas un paramètre prédominant dans la détermination du rapport de lessivage.

V.4.3.4 Synthèse des différents paramètres

Composés ioniques

Nous avons constaté des écarts types plus grands lorsque les rapports de lessivage sont calculés avec la composition de l'aérosol aux Cézeaux qu'avec celle au puy de Dôme. A l'inverse, le classement des échantillons suivant l'origine des masses d'air a montré des écarts types plus faibles lorsque l'on considère la composition de l'aérosol au puy de Dôme. De plus, la comparaison entre les rapports de lessivage et les caractéristiques de la pluie (diamètre volumique moyen et taux de précipitation) a montré de meilleures corrélations avec le puy de Dôme. En considérant le fait que les variations des concentrations dans l'eau de pluie sont semblables à celles de la phase aérosol au puy de Dôme, l'aérosol au puy de Dôme semble plus représentatif de l'ensemble de la colonne que l'aérosol aux Cézeaux. Or la colonne est à prendre en compte dans son intégralité pour comprendre le lessivage des aérosols. Nous pouvons donc raisonnablement conclure qu'il est plus juste d'utiliser la concentration de l'aérosol au niveau du nuage plutôt qu'au niveau des tables de collecte.

Radionucléides

En ce qui concerne l'analyse par type de masse d'air, nous avons constaté que les écarts types sont légèrement plus faibles à Opme par rapport au puy de Dôme. Ce sont donc les niveaux d'activité en couche limite qui donnent les rapports de lessivage les plus constants. Cela pourrait être lié au fait que les niveaux d'activité varient moins dans la couche limite par rapport au puy de Dôme en raison de sources réparties de façon homogène. De plus, nous avons observé un faible gradient vertical des radionucléides en phase particulaire (section III.6.2.2), ce qui démontre l'homogénéité des niveaux d'activité dans la couche limite. Nous avons également constaté que la comparaison avec les paramètres de la pluie ne met pas en évidence de corrélations significatives, ce qui signifierait que les caractéristiques de la pluie ne sont pas les seuls critères à prendre en compte afin de prévoir les niveaux d'activité qui y sont mesurés. De plus, les corrélations sont similaires entre Opme et le puy de Dôme, ce qui nous conforte dans l'idée d'homogénéité des niveaux d'activité en couche limite. Nous avons constaté des rapports de lessivage plus stables en couche limite, il semble donc que dans le cas des radionucléides, il soit plus juste d'utiliser la concentration de

l’aérosol au niveau du pluviomètre plutôt qu’au niveau du nuage, ce qui est contraire à ce que nous avons observé pour les composés ioniques.

V.4.4 Nouvelle proposition de calcul du rapport de lessivage

Nous avons vu que les rapports de lessivages sont dépendants de la saison et du site. Nous émettons l’hypothèse que la hauteur de la couche limite est un facteur déterminant pour calculer une fonction de transfert entre la phase aérosol et la phase pluie, et in fine, pour prédire une concentration en phase liquide connaissant la concentration de la phase aérosol. Nous proposons donc de rétablir une homogénéité en terme d’unités dans le calcul du rapport de lessivage, en introduisant dans la formule la hauteur de la couche limite, que nous évaluons à la hauteur de base du nuage, et la quantité d’eau précipitée par m² de surface au sol.

Les rapports de lessivage sont alors calculés de la façon suivante :

$$Wr = \frac{V_{pluie}}{h_{CL}} \times \frac{C_{pluie}(X)}{C_{aérosol}(X)}$$

Où V_{pluie} est le volume d’eau précipitée par m² (en L.m⁻²), h_{CL} est la hauteur de la couche limite (en m), C_{pluie} est la concentration du composé X dans l’eau de pluie (en µg.L⁻¹ ou µBq.L⁻¹) et $C_{aérosol}$ est la concentration du composé X dans la phase aérosol (en µg.m⁻³ ou µBq.m⁻³). Les valeurs de la hauteur de la couche limite sont issues de simulations effectuées par des chercheurs du LSCE à partir des données du ECMWF. Les résultats sont présentés dans le tableau V-19.

| NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | C ₂ O ₄ ²⁻ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | ⁷ Be | ²¹⁰ Pb | ¹³⁷ Cs |
|------------------------------|-------------------------------|---|------------------------------|----------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| 5.1 | 1.2 | 0.8 | 1.3 | 2.4 | 1.3 | 0.7 | 2.5 |
| ±7.0 | ±0.9 | ±0.7 | ±1.3 | ±1.9 | ±1.2 | ±1.0 | ±1.9 |

Tableau V-19. Rapports de lessivage moyen et écart type associé calculé en tenant compte de la hauteur de la couche limite.

Les rapports de lessivage sont compris entre 0.7 et 2.4, avec des écarts types équivalents aux moyennes. La variabilité inter-espèces du rapport de lessivage est donc beaucoup moins élevée lorsque la hauteur de la couche limite est prise en compte. De plus, les rapports de lessivage sont très proche de 1, ce qui montre une meilleure adéquation avec les concentrations trouvées dans la phase aérosol. Le rapport de lessivage du ¹³⁷Cs est similaire à

celui du potassium, ce qui est cohérent avec la relation entre le potassium et le césium que nous avons observée dans les sections précédentes (sections III.5 et V.1.3).

V.5 Conclusion

Nous avons prélevé l'eau de pluie pendant une année, de juin 2006 à juin 2007. Les concentrations des composés ioniques sont comprises entre 50 et 2800 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en moyenne. Les composés anthropiques ont un comportement saisonnier, avec un maximum en été et un minimum en hiver. Pour les radionucléides naturels, les niveaux d'activité moyens sont de 3340 mBq.L^{-1} pour le ^7Be et 230 mBq.L^{-1} pour le ^{210}Pb . Pour le ^{137}Cs , radionucléide artificiel, le niveau d'activité moyen est de 0.9 mBq.L^{-1} . Les radionucléides présentent également un comportement saisonnier avec un maximum en été et un minimum en hiver. La comparaison avec les concentrations mesurées dans l'eau de nuage a montré des valeurs plus importantes dans l'eau de nuage que dans l'eau de pluie (facteur 0.2-13.6 pour les ions et 5 pour les radionucléides). La distinction par type de masse d'air a présenté des résultats similaires à ceux obtenus pour la phase aérosol. De la comparaison entre la composition de l'eau de pluie et de l'aérosol, nous avons déduit des rapports de lessivage. Pour les composés ioniques, ils sont compris entre 1600 et 750 000 avec des rapports plus grands (mais une variabilité plus faible) au puy de Dôme en raison de concentrations particulières plus faibles. Pour les radionucléides, ils sont compris entre 400 et 3000 avec des rapports similaires à Opme et au puy de Dôme, sauf pour le ^{137}Cs pour lequel le transport longue distance en haute altitude engendre un rapport de lessivage beaucoup plus élevé à Opme. Les variabilités (par rapport à la moyenne) des rapports de lessivage plus faibles au puy de Dôme pour les composés ioniques illustrent bien l'importance de la prise en compte de la stratification de l'atmosphère dans le calcul du rapport de lessivage. L'étude de l'origine des masses d'air a montré que les rapports de lessivage des composés ioniques anthropiques étaient plus grands pour les masses provenant de secteur continentaux (Imod : nord de l'Europe, II : est de l'Europe et III : sud de l'Europe et Afrique) par rapport au secteur purement marin. Nous avons également constaté des différences dans la valeur du rapport de lessivage des radionucléides en fonction de l'origine de la masse d'air avec un rapport plus grand pour les masses d'air Imod dans le cas du ^7Be . Nous confirmons que le rapport plus élevé à Opme pour le ^{137}Cs incombe au transport haute altitude puisqu'il est accentué pour les masses d'air de type méditerranéen véhiculant des poussières minérales. Nous avons aussi constaté que les caractéristiques de la pluie telles que le taux de précipitation ou le diamètre des gouttes ne semblaient pas influencer de façon

significative les rapports de lessivage. Finalement, il semble que le paramètre prédominant dans la détermination de la composition de la pluie soit la concentration en aérosol. Il semble être lessivé de la même façon quels que soient le type de masse d'air, le type de pluie, sauf dans le cas où l'aérosol est distribué dans l'atmosphère avec un fort gradient vertical (cas de pollution en surface non représentative de l'ensemble de la colonne d'air sous nuage...). En conséquence, si l'on considère le fait que les variations de la pluie s'apparentent à celles de l'aérosol prélevé au puy de Dôme plutôt qu'en couche limite (pour les composés ioniques), il semble approprié d'échantillonner l'aérosol au niveau du nuage pour le calcul des rapports de lessivage qui, dans notre travail, sont moins variables que dans des travaux utilisant la composition de l'aérosol au niveau du sol. Pour les radionucléides, dans la mesure où le gradient vertical est assez faible et que les variations saisonnières sont les mêmes quel que soit le site de prélèvement de l'aérosol, il ne semble pas y avoir de contre-indications dans l'échantillonnage de l'aérosol au niveau des tables de collecte plutôt qu'au niveau du nuage.

Nous avons constaté l'importance de la prise en compte de la stratification de l'atmosphère dans le calcul du rapport de lessivage. Nous proposons donc un calcul du rapport de lessivage prenant en compte la hauteur de la couche limite. Ce nouveau calcul produit une valeur de rapport de lessivage homogène au niveau des unités, dont la valeur proche de l'unité varie peu entre les espèces étudiées, que ce soit pour les composés ioniques ou les radionucléides. Malgré un écart type équivalent à la moyenne, ces rapports de lessivage, sont plus universels, et devraient induire des erreurs moins grandes pour le calcul des concentrations dans l'eau de pluie.

Conclusion générale

Conclusion générale

Elément essentiel de la composition atmosphérique, les particules jouent un rôle important tant sur la qualité de l'air que sur le bilan radiatif de la Terre. Leurs sources, ainsi que leurs dépôts par voie humide sont des étapes clefs dans leur cycle de vie. Ce travail de thèse est issu d'une collaboration entre l'ADEME, l'IRSN et le LaMP. Il est une contribution à une meilleure connaissance de la composition des particules, des gouttelettes de nuage et de la pluie permettant de nous renseigner à la fois sur les sources de composés chimiques dans les divers compartiments atmosphériques, et sur leurs puits par lessivage. Cette étude expérimentale est basée sur un ensemble de mesures sur trois sites en France : le puy de Dôme (1465 m a.s.l.), Opme (660 m a.s.l.) et les Cézeaux (396 m a.s.l.). Nous nous sommes intéressés aux composés ioniques majeurs, aux composés carbonés et aux radionucléides naturels (^7Be et ^{210}Pb) et artificiel (^{137}Cs).

Nous avons consacré le premier chapitre de résultats de cette thèse (chapitre III) à l'étude de l'aérosol. L'aérosol a été caractérisé pendant cinq années au sommet du puy de Dôme et simultanément pendant un an sur le site de couche limite périurbain des Cézeaux. Ce travail de thèse fournit donc une information importante sur la variabilité de la composition chimique de l'aérosol fin (PM_{10}) qui n'est disponible en France que sur un nombre restreint de sites. Dans un premier niveau d'analyse (sections III.2 ; III.3 et III.4), nous fournissons une composition chimique moyenne de l'aérosol avec une variabilité saisonnière sur deux sites d'altitudes différentes. Bien que les concentrations moyennes soient 3 fois plus élevées aux Cézeaux qu'au puy de Dôme, les proportions de chaque classe de composés chimiques mesurées sur les deux sites sont relativement similaires. En effet, en fonction de la saison, les fractions d'OC sont comprises entre 27 et 32% au puy de Dôme et entre 23 et 39% aux Cézeaux, celles d'EC sont comprises entre 3 et 8% et entre 2 et 7% respectivement. Les composés anthropiques (NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et NH_4^+) constituent la plus grande partie de l'aérosol, entre 59 et 65% au puy de Dôme et entre 38 et 66% aux Cézeaux. Pour ce qui est des composés marins et minéraux, ils représentent entre 3 et 5% au puy de Dôme et entre 7 et 16% aux Cézeaux. Nous avons mis en évidence des variations saisonnières avec des concentrations 1.5 fois plus importantes l'été ($4.2 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne) que l'hiver ($2.7 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne) au puy de Dôme ; ceci est observé de manière plus marquée pour le sulfate, puis pour les composés organiques carbonés, et enfin, on remarque une augmentation hiver/été plus modérée pour le nitrate. L'augmentation des concentrations massiques (d'un facteur 2) entre

Conclusion générale

hiver et été est inverse à celle observée sur le site des Cézeaux. Ces observations nous montrent l'importance du rôle de la dynamique de mélange de la couche limite sur la variabilité des polluants sur un site comme le puy de Dôme. Les radionucléides étudiés présentent des niveaux d'activité maxima en été et minima en hiver quel que soit le site considéré, ce qui indique que les sources ne sont pas situées dans la couche limite mais mieux réparties sur l'ensemble de la colonne atmosphérique (section III.4.1), sauf pour le ^{137}Cs qui semble être occasionnellement transporté depuis de longues distances uniquement en altitude.

Nous avons ensuite approfondi notre analyse saisonnière en étudiant l'influence de l'origine des masses d'air (marine, marine modifiée, continentale, méditerranéenne) sur la composition chimique de l'aérosol (section III.6.2). Cette classification de masses d'air apparaît comme la plus pertinente pour l'analyse de données chimiques « Aérosols ». Les proportions de chaque classe de composés chimiques mesurées sur les deux sites sont relativement similaires au sein d'une même masse d'air, comme observé lors de l'analyse saisonnière. Les masses d'air les plus concentrées en composés organiques sont les masses d'air continentales ($1.6 \mu\text{g.m}^{-3}$), alors que les masses d'air marines montrent des concentrations massiques plus faibles ($0.8 \mu\text{g.m}^{-3}$). Pour les composés anthropiques ioniques (NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_4^+), les masses d'air les plus concentrées sont les masses d'air continentales et méditerranéennes ($3.2 \mu\text{g.m}^{-3}$), alors que les masses d'air marines et marines modifiées ont les concentrations les plus faibles ($1.7 \mu\text{g.m}^{-3}$). Les sels minéraux sont les plus concentrés dans les masses d'air méditerranéennes avec $0.2 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les sels marins sont des composés minoritaires quel que soit le type de masse d'air, même s'ils sont plus concentrés ($0.04 \mu\text{g.m}^{-3}$) dans les masses d'air ayant un caractère marin (marine, marine modifiée et méditerranéenne). Ces valeurs de quelques $\mu\text{g.m}^{-3}$ donnent une information importante sur la nature du transport longue distance et son impact global sur les concentrations dans la couche limite. En terme de proportions, nous avons constaté que la fraction de composés carbonés est la plus élevée pour les masses d'air marines qui proviennent de régions denses en population (secteur marin modifié, 37% de composés carbonés) et la fraction la plus faible se trouve pour les masses d'air méditerranéennes (22%). Pour les masses d'air anthropiques (marine modifiée et continentale), le nitrate domine les concentrations en inorganiques. Ceci a des implications en terme de CCN et devra être pris en compte dans les modélisations qui prennent actuellement en compte uniquement le sulfate. La variabilité de la composition chimique de l'aérosol entre deux masses d'air n'est pas plus élevée que sa variabilité inter saisonnière. Ceci implique qu'à la fois le paramètre d'origine de masse d'air et celui de temps

Conclusion générale

dans l'année doivent être pris en compte si l'on voulait utiliser notre classification de composition chimique. C'est pourquoi nous fournissons in fine une composition chimique représentative d'un type de masse d'air par saison (section III.6.2.1.1). Ces épisodes de transport longue distance sont également détectés par les analyses de radionucléides. Nous avons observé des pics de niveaux d'activité observés uniquement en altitude, indicateurs d'épisodes de transport de poussières sahariennes, qui ne sont visibles qu'au puy de Dôme. Au cours de cette étude sur les sources longues distances, nous avons constaté que le ^{137}Cs présentait un diamètre submicronique, ce qui n'était pas cohérent avec la seule source connue de remise en suspension. Un travail plus approfondi nous a permis de mettre en évidence l'impact des feux de biomasse sur les niveaux d'activité du césium-137 (section III.5.2).

Notre étude s'est attachée à comprendre les sources et la répartition spatiale de l'aérosol, mais également ses puits par lessivage. Dans les chapitre IV et V, notre description de l'aérosol a été complétée par une étude de la composition chimique de la phase liquide nuageuse et des pluies. La phase liquide du nuage a été échantillonnée pendant le printemps 2007 et l'hiver 2008 au sommet du puy de Dôme tandis que la pluie a été échantillonnée durant une année aux Cézeaux. Pour les composés ioniques, nous avons mesuré des concentrations comprises entre 400 et 15 400 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans la phase nuageuse et elles sont comprises entre 50 et 2800 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en moyenne dans l'eau de pluie. Nous avons observé un comportement saisonnier pour les composés anthropiques (NO_3^- , SO_4^{2-} et NH_4^+), avec un maximum au printemps et un minimum en automne. La ségrégation par type de masses d'air a présenté des résultats similaires à ceux obtenus pour la phase aérosol. Pour les composés anthropiques, les masses d'air les plus concentrées sont les masses d'air marines modifiées, continentales et méditerranéennes (5730 $\mu\text{g.L}^{-1}$), alors que les masses d'air marines sont les plus faiblement concentrées (2620 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Les sels marins sont les plus concentrés pour les masses d'air marines et marines modifiées (1770 $\mu\text{g.L}^{-1}$) et les sels minéraux sont les plus concentrés dans les masses d'air méditerranéennes et continentales avec 2370 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Pour les radionucléides naturels, les niveaux d'activité moyens sont de 26 000 mBq.L^{-1} pour le ^7Be et 1600 mBq.L^{-1} pour le ^{210}Pb dans l'eau de nuage, ils sont de 3340 mBq.L^{-1} et 230 mBq.L^{-1} respectivement dans l'eau de pluie. Pour les composés ioniques et les radionucléides naturels, la comparaison avec les concentrations mesurées dans l'eau de nuage a montré des valeurs 3.8 et 6 fois plus importantes (respectivement) que dans l'eau de pluie. Pour le ^{137}Cs , radionucléide artificiel, le niveau d'activité moyen est de 0.5 mBq.L^{-1} dans les gouttelettes de nuage. A notre connaissance, c'est la première fois que les niveaux d'activité du ^{137}Cs ont été

Conclusion générale

mesurés dans la phase liquide du nuage. Le niveau d'activité moyen mesuré au même moment dans les précipitations est de 0.2 mBq.L^{-1} . Les radionucléides contenus dans l'eau de pluie présentent également un comportement saisonnier avec un maximum en été et un minimum en hiver, comme dans la phase aérosol. La prévision des niveaux de concentration et d'activité dans la pluie peut être abordée par deux biais. Le premier est basé sur une relation directe entre hauteur de pluie et concentrations, appliquée à chaque radionucléide. La deuxième méthode est basée sur la connaissance de la composition de l'aérosol et l'application d'un rapport de lessivage calculé en fonction de plusieurs paramètres dans notre travail.

En effet, la connaissance de la composition chimique des différents compartiments atmosphériques nous a permis d'étudier le transfert des polluants de la phase particulaire vers la phase liquide (nuage ou pluie) dans des conditions environnementales diverses. Dans le cas du nuage, l'étude des taux d'incorporation a montré que le pas de temps de prélèvement était un facteur important pour la détermination de ce paramètre, et un échantillonnage de la phase particulaire sur plusieurs jours n'est pas adéquat pour le calcul du rapport de lessivage sur un événement pluvieux contenu dans cette période. Pour la pluie, nous avons tout de même calculé des rapports de lessivage des composés ioniques compris entre 1600 et 750 000 avec des rapports 5 fois plus grands au puy de Dôme en raison de concentrations particulières plus faibles. Les rapports (compris entre 400 et 3000) sont similaires à Opme et au puy de Dôme pour le ^7Be et le ^{210}Pb , sauf pour le ^{137}Cs pour lequel le transport longue distance en haute altitude engendre un rapport de lessivage plus élevé à Opme. L'étude de l'origine des masses d'air a montré que celle-ci influençait aussi bien les rapports de lessivage des composés ioniques anthropiques que ceux des radionucléides. Pour les composés anthropiques (ioniques et radionucléides), ils sont plus importants pour les masses d'air ayant subi une influence anthropique (secteurs marin modifié, continental et méditerranéen) alors que pour les composés naturels (K^+ et ^7Be), ils sont plus élevés pour les masses d'air marines. D'une façon plus générale, nous n'avons pas constaté d'influence significative des caractéristiques de la pluie tels que le taux de précipitation ou le diamètre des gouttes sur les rapports de lessivage, probablement à cause de la stratégie d'échantillonnage mise en place. Finalement, il semble que le paramètre prédominant dans la détermination de la composition de la pluie soit la concentration en aérosol, ce qui justifie la méthodologie de prévision des concentrations dans la pluie en fonction de la composition de l'aérosol. Les variabilités (par rapport à la moyenne) des rapports de lessivage plus faibles en couche limite pour les radionucléides et plus faibles

Conclusion générale

au puy de Dôme pour les composés ioniques illustrent bien l'importance de la prise en compte de la stratification de l'atmosphère dans le calcul du rapport de lessivage. Dans ce sens, nous proposons un calcul du rapport de lessivage prenant en compte la hauteur de la couche limite.

Si notre étude a pu apporter des réponses quant aux sources de certains composés et la composition chimique des particules en altitude, un certain nombre de points restent à approfondir pour parvenir notamment à un protocole d'identification des sources d'aérosols. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes concentrés sur la composition chimique de l'aérosol entre deux sites afin d'estimer l'impact des sources locales et le transport longue distance sur nos mesures, montrant que cette dernière n'est pas négligeable dans le bilan annuel des aérosols. Il reste néanmoins encore du travail pour permettre, de manière routinière, d'identifier plus précisément encore la contribution de différentes sources d'aérosols et ainsi mieux connaître l'impact relatif à chaque source sur les niveaux de concentrations mesurés en zone urbaine et périurbaine. Cela permettrait ensuite de mieux contraindre les modèles pour la prévision de la qualité de l'air.

Dans le cadre de l'étude radioenvironnementale, nous avons quantifié les niveaux d'activité du ^7Be , du ^{210}Pb et du ^{137}Cs dans la phase aérosol, la phase liquide nuageuse et les pluies. Pour la première fois, les niveaux de ^{137}Cs ont été mesurés dans l'aérosol à haute altitude et dans l'eau de nuage. Compte tenu de la difficulté à le mesurer sur un faible pas de temps et de l'instrumentation mise en place, nous n'avons pas pu respecter les périodes d'échantillonnage qui auraient été nécessaires pour caractériser de façon précise la fonction de transfert entre l'aérosol et la gouttelette de nuage. Notre étude a mis en évidence l'importance du pas de temps d'échantillonnage de l'aérosol dans le calcul des rapports de lessivage. La mise en place d'un protocole d'échantillonnage de façon à ne prélever l'aérosol que lors d'épisodes nuageux permettrait de connaître de façon plus précise le transfert des radionucléides naturels et artificiels d'une phase à l'autre, ce qui reste inconnu de nos jours. Cela permettrait ensuite de mieux contraindre la modélisation du lessivage des radionucléides. De plus, la mesure du ^{137}Cs en altitude nous a permis de constater une source inconsiderée à ce jour, à savoir l'alimentation du compartiment atmosphérique par les feux de biomasse. Nous avons pu démontrer qu'ils jouaient un rôle non négligeable dans l'intensité des niveaux d'activité mais nous n'avons pas pu estimer de facteur d'émission. Des études en laboratoire sur les feux de biomasse seraient donc un bon moyen d'estimer les facteurs d'émission, lequel

Conclusion générale

est un paramètre important pour comprendre les niveaux d'activité présents actuellement dans l'air alors qu'il n'y a plus de sources primaires (type accident nucléaire).

Bibliographie

Bibliographie

- Ahmed, A. F. M., Singh, P. R., Elmubarak, A. H., Chemistry of atmospheric precipitation at the western Arabian Gulf coast, *Atmos. Environ.*, 24A, 2927–2934, 1990.
- Al-Azmi, D., Sayed, A. M. and Yatim, H. A., Variations in ^7Be concentrations In the atmosphere of Kuwait during the period 1994 to 1998, *Appl. Radiat. Isotopes*, 55, 413-417, 2001.
- Aldahan, A., Possnert, G. and Vintersved, I., Atmospheric interactions at northern high latitudes from weekly Be-isotopes in surface air, *Appl. Radiat. Isotopes*, 54, 345-353, 2001.
- Alonso Hernández, C. M., Cartas Águila, H., Díaz Asencio, M. and Muñoz Caravaca, A., Reconstruction of ^{137}Cs signal in Cuba using ^7Be as tracer of vertical transport processes in the atmosphere, *J. Environ. Radioactiv.*, 75, 133-142, 2004.
- Amiro, B. D., Sheppard, S. C., Johnston, F. L., Evenden, W. G. and Harris, D. R., Burning radionuclide question: What happens to iodine, cesium and chlorine in biomass fires?, *Sci. Total Environ.*, 187, 93-103, 1996.
- Andreae, M. O., Marine aerosol chemistry at Cape Grim, Tasmania, and Townsville, Queensland, *J. Geophys. Res.*, 87, 8875-8885, 1982.
- Andreae, M. O., Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels, In: *World Survey of Climatology*. Vol. 16: Future Climates of the World, A. Henderson-Sellers (ed). Elsevier, Amsterdam, 341-392, 1995.
- Anlauf, K., Li, S.-M., Leaitch, R., Brook, J., Hayden, K., Toom-Sauntry, D., Wiebe, A., Ionic composition and size characteristics of particles in the Lower Fraser Valley: Pacific 2001 field study, *Atmos. Environ.*, 40, 2662–2675, 2006.
- Arnalds, O., Cutshall, N. H. and Nielsen, G. A., ^{137}Cs in Montana soils, *Health Phys.*, 57, 955-958, 1989.
- Aymoz, G., Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne: evolutions saisonnières, sources et caractéristiques chimiques, *thèse*, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2005.
- Baklanov A and Sorensen, J. H., Parameterisation of radionuclide deposition in atmospheric long-range transport modelling, *Phys. Chem. Earth*, 26 (10), 787-799, 2001.
- Baltensperger, U., Gäggeler, H.W., Jost, D.T., Emenegger, M. and Nägeli, W., Continuous background aerosol monitoring with the Epiphaniometer, *Atmos. Environ.*, 25A, 629-634, 1991.
- Baltensperger, U., Schwikowski, M., Jost, D. T., Nyeki, S., Gäggeler, H. W. and Poulidas, O., Scavenging of atmospheric constituents in mixed phase clouds at the high-alpine site Jungfrauoch Part I: Basic concept and aerosol scavenging by clouds, *Atmos. Environ.*, 32 (23), 3975-3983, 1998.

Bibliographie

- Baskaran M., C. H. Coleman, P. H. Santschi, Atmospheric deposition and fluxes of ^7Be and ^{210}Pb at Galveston and College Station, Texas, *J. Geophys. Res.*, 98, 555-571, 1993.
- Benitez-Nelson, C. R. and Buesseler, K. O., Utilization of ^{32}P , ^{33}P , ^7Be and ^{210}Pb as tracers of tropospheric aerosol residence times and stratospheric intrusions, *Fall Meeting*, 1997.
- Birch M. E. and R. A. Cary, Elemental carbon based method for monitoring occupational exposure to particulate diesel exhaust, *Aer. Sci. Technol.*, 25, 221-241, 1996.
- Bondietti E. A., Papastefanou, C. and Rangarajan, C., Aerodynamic size associations of natural radioactivity with ambient aerosols, in *Radon and its Decay Products*, (edited by Hopke, P. K.), ACS Symposium Series, 331, 377-397, American Chemical Society, Washington, DC, 1987.
- Bondietti E. A., Brantley, J. N. and Rangarajan, C., Size distribution and growth of natural and Chernobyl-derived submicron aerosols in Tennessee, *J. Environ. Radioactiv.*, 6, 99-120, 1988.
- Bouet, C., *thèse* « Modélisation multi-échelle de la dynamique des panaches d'aérosols naturels en Afrique », Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, novembre 2007.
- Bouet, C., Cautenet, G., Washington, R., Todd, M. C, Laurent, B., Marticorena, B. and Bergametti, G., Mesoscale modeling of aeolian dust emission during the BoDEx 2005 experiment, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L07812, doi:10.1029/2006GL029184, 2007.
- Bourcier, L., Masson, O., Sellegri, K., Laj, P., Pichon, J.-M. and Paulat, P., 3-years study of activity levels of ^{137}Cs , ^{210}Pb and ^7Be at two altitudes, en preparation, 2009.
- Bourcier, L., Sellegri, K., Masson, O., Zangrando, R., Barbante, C., Gambaro, A. and Laj, P., Experimental evidence of biomass burning as source of atmospheric cesium, puy de Dôme (1465 m a.s.l.), France, en préparation, 2009.
- Bourcier, L., Sellegri, K., Laj, P., Chausse, P. and Pichon, J.-M., Seasonal variation of aerosol size segregated chemistry at the puy de Dôme station, 1465 m a.s.l., en preparation, 2009.
- Bradley, W. E., Radioactive nuclear bomb fallout. A relationship between deposition, air concentration and rainfall, *Atmos. Environ.*, 4, 321-323, 1970.
- Brandford D., Mourne, R. W. and Fowler, D., Spatial variations of wet deposition rates in an extended region of complex topography deduced from measurements of ^{210}Pb soil inventories, *J. Environ. Radioactiv.*, 41 (2), 111-125, 1998.
- Braziewicz, J., Kownacka, L., Majewska, U. and Korman, A., Elemental concentrations in tropospheric and lower stratospheric air in a Northern region of Poland, *Atmos. Environ.*, 38, 1989-1996, 2004.
- Bridges, K. S., Jickells, T. D., Davies, T. D., Zeman, Z. and Hunova, I., Aerosol, precipitation and cloud water chemistry observations on the Czech Krusne Hory plateau adjacent to a heavily industrialised valley, *Atmos. Environ.*, 36, 353-360, 2002.

Bibliographie

- Brost, R. A., Feichter, J. and Heimann, M., Three-dimensional simulation of ^7Be in a global climate model, *J Geophys. Res.*, 96 (D12), 22423-22445, 1991.
- Brown, L., Stensland, G. J., Klein, J. and Middleton, R., Atmospheric deposition of ^7Be and ^{10}Be , *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 53, 135-142, 1989.
- Brown, S. G., Herckes, P., Ashbaugh, L., Hannigan, M. P., Kreidenweis, S. M. and Collet, J. L., Characterization of organic aerosol in Big Bend National Park, Texas, *Atmos. Environ.*, 36, 5807-5818, 2002.
- Bunzl, K., Hotzl, H., Rosner, G. and Winkler, R., Slow decrease of Chernobyl-derived radiocesium in air and deposition in Bavaria, *Naturwissenschaften*, 82, 417-420, 1995.
- Cabada, J., Pandis, S. and Robinson, A., Sources of atmospheric carbonaceous particulate matter in Pittsburgh, Pennsylvania, *J. Air Waste Manage.*, 52, 732-741, 2002.
- Cachier, H., Bremond, M. P. and Buat-Ménard, P., Carbonaceous aerosols from different tropical biomass burning sources, *Nature*, 340, 371-373, 1989.
- Cachier, H., Liousse, C., Buat-Menard, P. and Gaudichet, A., Particulate content of savannah fire emissions, *J. Atmos. Chem.*, 22, 123-148, 1995.
- Caillet, S., Arpagaus, P., Monna, F. and Dominik, J., Factors controlling ^7Be and ^{210}Pb atmospheric deposition as revealed by sampling individual rain events in the region of Geneva, Switzerland, *J. Environ. Radioactiv.*, 53, 241-256, 2001.
- Cambray, R. S., Cawse, P. A., Garland, J. A., Gibson, J. A. B., Johnson, P., Lewis, G. N. J., Newton, D., Salmon, L. and Wade, B. O., Observations on radioactivity from the Chernobyl accident, *Nucl. Energy*, 26, 77-101, 1987.
- Cannizzaro, F., Greco, G., Raneli, M., Spitale, M. and Tomarchio, E., Behavior of ^7Be air concentrations observed during a period of thirteen years and comparison with sun activity, *Nucl. Geophys.*, 9, 597-607, 1995.
- Cao, J. J., Chow, J. C., Lee, S. C., Li, Y., Chen, S. W., An, Z. S., Fung, K., Watson, J. G., Zhu, C. S. and Liu, S. X., Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 5, 3561-3593, 2005.
- Carvalho, A., Pio, C., Santos, C. And Alves, C., Particulate carbon in the atmosphere of a Finnish forest and a German anthropogenically influenced grassland, *Atmos. Res.*, 80, 133-150, 2006
- Castro, L. M., Composition and origin of particulate pollutants in a coastal atmosphere. Ph. D. thesis, Univ. of Aveiro, Aveiro, Portugal, 1997.
- Castro, L. M., Pio, C. A., Harrison, R. M. and Smith, D. J. T., Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmos. Environ.*, 33, 2771-2781, 1999.
- Cautenet, G., Guillard, F., Marticorena, B., Bergametti, G., Dulac, F. and Edy, J., Modelling of a Saharan dust event, *Meteorologische Zeitschrift*, 9 (4), 221-230, 2000.

Bibliographie

- Chameides, W. L. and Bergin, M. H., Soot takes center stage, *Science*, 297, 2214-2215, 2002.
- Chiapello, I., Bergametti, G., Chatenet, B., Bousquet, P., Dulac, F. And Santos Soares, E., Origins of African dust transported over the northeastern tropical Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 102, 13701-13709, 1997.
- Cini, R., Prodi, F., Santachiara, G., Porcù, F., Bellandi, S., Stortini, A. M., Oppo, C., Udisti, R. and Pantani, F., Chemical characterization of cloud episodes at a ridge site in Tuscan Appennines, Italy, *Atmos. Res.*, 61, 311-334, 2002.
- Claustre, E., DEA de climat et physico-chimie de l'atmosphère, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd (France). Mesure du formaldéhyde dans la phase aqueuse du nuage au sommet du Puy de Dôme, 2003.
- Collett Jr., J. L., Oberholzer, B. and Staehelin, J., Cloud chemistry at Mt. Rigi, Switzerland: dependence on drop size and relationship to precipitation chemistry, *Atmos. Environ.*, 27A, 33-42, 1993.
- Cooke, W. F. and Wilson, J. J. N., A global black carbon aerosol model, *J. Geophys. Res.*, 101, D14, 19185-19369, 19395-19409, 1996.
- Cooper, J. A., Currie, L. A. and Klouda, G. A., Assessment of Contemporary Carbon combustion Source Contributions to Urban Air Particulate Levels Using Carbon- 14 Measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1045, 1981.
- Corrigan, C. E. and Novakov, T., Cloud condensation nucleus activity of organic compounds: a laboratory study, *Atmos. Environ.*, 33, 2661-2668, 1999.
- Cotton, W. R., Pielke Sr., R. A., Walko, R. L., Liston, G. E., Tremback, C. J., Jiang, H., McAnelly, R. L., Harrington, J. Y., Nicholls, M. E., Carrio, G. G. and McFadden, J. P., RAMS 2001: Current status and future directions, *Meteorol. Atmos. Phys.*, 82, 5-29 DOI 10.1007/s00703-001-0584-9, 2003.
- Cozic, J., Verheggen, B., Weingartner, E., Crosier, J., Bower, K., Flynn, M., Coe, H., Henning, S., Steinbacher, M., Collaud Cohen, M., Petzold, A. and Baltensperger, U., Chemical composition of free tropospheric aerosol for PM1 and coarse mode at the high alpine site Jungfraujoch, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 12145-12184, 2007.
- Cruz, C. N. and Pandis, S. N., A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei, *Atmos. Environ.*, 15, 2205-2214, 1997.
- Cruz, C. N. and Pandis, S. N., Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic_organic atmospheric aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4313-4316, 2000.
- Davenport H. M. and L. K. Peters, Field studies of atmospheric particulate concentration changes during precipitation, *Atmos. Environ.*, 991-1008, 1978.
- De Cort, M., Dubois, G., Fridman, Sh. D., Germenchuk, M. G., Izrael, Y. A., Janssens, A., Jones, A. R., Kelly, G. N., Kvasnikova, E. V., Matveenko, I. I., Nazarov, I. M., Pokumeiko, Y. M., Sitak, V. A., Stukin, E. D., Tabachny, L. Y., Tsaturov, Y. S. and Avdyushin, S. I., *Atlas of caesium deposition on Europe after the Chernobyl accident*, EUR 16733, ISBN 92-828-3140-X, Luxembourg, 1998.

Bibliographie

- Dibb, J. E., Atmospheric deposition of beryllium-7 in the Chesapeake Bay region, *J. Geophys. Res.*, 94, 2261-2265, 1989.
- Dikaiakos, J. G., Tsitouris, C. G., Siskos, P. A., Melissos, D. A. and Nastos, P., Rainwater composition in Athens, Greece, *Atmos. Environ.*, 24B, 171-176, 1990.
- Draxler, R.R. and Rolph, G.D., HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2003.
- Duda, D. P., Stephens, G. L., Stevens, B. and Cotton, W. R., Effects of aerosol and horizontal inhomogeneity on the broadband albedo of marine stratus: numerical simulations, *J. Atmos. Sci.*, 53, 3757-3769, 1996.
- Dueñas, C., Fernández, M.C., Carretero, J., Liger, E. and Cañete, S., Atmospheric deposition of ^7Be at a coastal Mediterranean station. *J. Geophys. Res.*, 106 (D24), 34059-34065, 2002.
- Dueñas, C., Fernández, M. C., Carretero, J., Liger, E. and Cañete, S., Long-term variation of the concentrations of long-lived radionuclides descendants and cosmogenic ^7Be and determination of the MRT of aerosols, *Atmos. Environ.*, 38, 1291-1301, 2004.
- Dueñas C., M. C. Fernández, J. Carretero, E. Lige and S. Cañete, Deposition velocities and washout ratios on a coastal site (southern Spain) calculated from ^7Be and ^{210}Pb measurements, *Atmos. Environ.*, 39, 6897-6908, 2005.
- Durana L., M. Chudy and J. Masarik, Investigation of ^7Be in the Bratislava atmosphere, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 207, 345-356, 1996.
- Dutkiewicz, V. A. and Husain, L., Stratospheric and tropospheric component of ^7Be in surface air, *J. Geophys. Res.*, 90 (D3), 5783-5788, 1985.
- Eastman, J. L., Pielke, R. and Lyons, W. A., Comparison of lake-breeze model simulations with tracer data, *J. Applied Meteorol.*, 34, 1398-1418, 1995.
- Echalar, F., Gaudichet, A., Cachier, H. and Artaxo, P., Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristic trace elements and fluxes, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 3039-3042, 1995.
- Engelmann, R. J., The calculation of precipitation scavenging, USAEC Report TID-24190, Meteorology and Atomic Energy, éd. D. H. Slade, 208-21, 1968.
- Engelmann, R. J., Scavenging prediction using ratios of concentration in air and precipitation, *J. Appl. Meteorol.*, 10, 493-497, 1971.
- Facchinelli, A., Magnoni, M., Gallini, L. And Bonifacio, E., ^{137}Cs contamination from Chernobyl of soils in Piemonte (North-West Italy): spatial distribution and deposition model, *Water Air Soil Poll.*, 134, 341-352, 2002.
- Facchini M. C., S. Fuzzi, S. Zappoli, A. Andracchio, A. Gelencser, G. Kiss, Z. Krivacsy, E. Meszaros, H.-C. Hansson, T. Alsberg and Y. Zebühr, Partitioning of the organic

Bibliographie

- aerosol component between fog droplets and interstitial air, *J. Geophys. Res.*, 104 (D21), 26 821-26 832, 1999.
- Fan, X., Brook, J. R. and Mabury, S. A., Measurement of organic and elemental carbon associated with PM_{2.5} during Pacific 2001 study using an integrated organic gas and particle sampler, *Atmos. Environ.*, 38 5801– 38 5810, 2004.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Alfaro, S. C., El-Araby, T., Harhash, M. A. And Abdelwahab, M. M., Seasonality of major species and their transformations in Cairo megacity, *Atmos. Environ.*, 42, 1503-1516, 2008.
- Feely, H. W., Larsen, R. J. and Sanderson, C. G., Factors that cause seasonal variations in beryllium-7 concentrations in surface air, *J. Environ. Radioactiv.*, 9, 223-249, 1989.
- Feichter, J., Brost, R. A. and Heimann, M., Three-dimensional modeling of the concentration and deposition of ²¹⁰Pb aerosol, *J. Geophys. Res.*, 96, 22 447-22 460, 1991.
- Fine, P. M., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the Northeastern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2665-2675, 2001.
- Fine, P. M., Chakrabarti, B., Krudysz, M., Schauer, J. J. and Sioutas, C., Diurnal variations of individual organic compound constituents of ultrafine and accumulation mode particulate matter in the Los Angeles basin, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1296-1304, 2004.
- Flury, T. and Völkle, H., Monitoring of air radioactivity at the Junfraujoeh research station: Test of a new high volume aerosol sampler, *Sci. Total Environ.*, doi:10.1016/j.scitotenv.2007.10.008, 2007.
- Fogh C. L., Roed, J. and Andersson, K. J., Radionuclide resuspension and mixed deposition at different heights, *J. Environ. Radioactiv.*, 46, 67-75, 1999.
- Forti, M.C., Moreira-Nordemann, L.M., Andrade, M.F. and Orsini, C.Q., Elements in the precipitation of S. Paulo city (Brazil). *Atmos. Environ.*, 24B, 355–360, 1990.
- Fraser, M. P. and Lakshmanan, K., Using Levoglucosan as a Molecular Marker for the Long-Range Transport of Biomass Combustion Aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4560 - 4564, 2000.
- Fresnel, E., Fisher, U. and Kolb, W., High volume air samples: A valuable tool to determine radionuclide concentrations, *Strahlenschutz Praxis*, 4/96, 83-87, 1996.
- Fuzzi, S., The Kleiner-Feldberg Cloud experiment 1990, Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, The Netherlands, 1994.
- Gajananda, K., Kuniyal, J. C., Momin, G. A., Rao, P. S. P., Safai, P. D., Tiwari, S. and Ali, K., Trend of atmospheric aerosols over the north western Himalayan region, India, *Atmos. Environ.*, 39, 4817-4825, 2005.

Bibliographie

- Gaudichet, A., Echalar, F., Chatenet, B., Quisefit, J. P., Malingre, G., Cachier, H., Buat-Ménard, P., Artaxo, P. and Maenhaut, W., Trace elements in tropical African savanna biomass burning aerosols, *J. Atmos. Chem.*, 22, 19-39, 1995.
- Gerasopoulos E., P. Zanis, A. Stohl, C. S. Zerefos, C Papastefanou, W. Ringer, L. Tobler, S. Hübener, H. W. Gäggeler, H. J. Kanter, L. Tositti and S. Sandrini, A climatology of ^7Be at four high-altitude stations at the Alps and the Northern Apennines, *Atmos. Environ.*, 35, 6347-6360, 2001.
- Ghan, S. J., Guzman, G. and Abdul-Razzak, H., Competition between sea salt and sulphate particles as cloud condensation nuclei, *J. Atmos. Sci.*, 55, 3340-3347, 1998.
- Gieray R., P. Wieser, T. Engelhardt, E. Swietlicki, H.-C. Hansson, B. Mentes, D. Orsini, B. Martinsson, I. B. Svenningsson, K. J. Noone and J. Heintzenberg, Phase partitioning of aerosol constituents in cloud based on single-particle and bulk analysis, *Atmos. Environ.*, 31, 2491-2502, 1997.
- Godish, T., Air quality, fourth ed. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, 2004.
- Gras, J. L., Southern hemisphere tropospheric aerosol microphysics, *J. Geophys. Res.*, 96, 5345-5356, 1991.
- Guillaume, B., Liousse, C., Lacaux-Galy, C., Rosset, R., Gardat, E., Cachier, H., Bessagnet, B. and Poisson, N., Modelling exceptional high concentrations of carbonaceous aerosols observed at Pic du Midi in Spring-Summer 2003 – Comparison with Sonnblick and Puy de Dôme, *Atmos. Environ.*, 42, 5140-5149, 2008.
- Guinot, B., Cachier, H. and Oikonou, K., Geochemical perspectives from a new aerosol chemical mass closure, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1657-1670, 2007.
- Gupta, A. K., Karar, K. and Srivastava, A., Chemical mass balance source apportionment of PM_{10} and TSP in residential sites of an urban region of Kolkata, India, *J. Hazard. Mater.*, 142, 279-287, 2007.
- Gurriaran, R., Barker, E., Bouisset, P., Cagnat, X. and Ferguson, C., Calibration of a very large ultra-low background well-type Ge detector for environmental sample measurements in an underground laboratory, *Nucl. Instrum. Meth. A*, 524, 264 – 272, 2004.
- Hallberg A., J. A. Ogren, K. J. Noone, J. Heintzenberg, A. Berner, I. Solly, C. Kruisz, G. Reischl, S. Fuzzi, M. C. Facchini, H.-C. Hansson, A. Wiedensohler and I. B. Svenningsson, Phase partitioning for different aerosol species in fog, *Tellus*, 44B, 545-555, 1992.
- Hallberg A., K. J. Noone, J. A. Ogren, I. B. Svenningsson, A. Flossmann, A. Wiedensohler, H.-C. Hansson, J. Heintzenberg, T. Anderson, B. Arends and R. Maser, Phase partitioning of aerosol particles in clouds at Kleiner Feldberg, *J. Atmos. Chem.*, 19, 107-127, 1994.
- Hämeri, K. et al., Hygroscopic growth of the ultrafine ammonium sulphate aerosol measured using an ultrafine tandem differential mobility analyzer, *J. Geophys. Res.*, 105, 22 231-22 242, 2000.

Bibliographie

- Hanke, M., Umann, B., Uecker, J., Arnold, F. and Bunz, H., Atmospheric measurements of gas-phase NH_3 and SO_2 using chemical ionization mass spectrometry during the MINATROC field campaign 2000 on Monte Cimone, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 417-436, 2003.
- Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R., Lacis, A. and Oinas, V., Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 97, 9875 – 9880, 2000.
- Hansson, H.-C., Rood, M. J., Koloutsou-Vakakis, S., Hämeri, K., Orsini, D. and Wiedensohler, A., NaCl aerosol particle hygroscopicity dependence on mixing with organic compounds, *J. Atmos. Chem.*, 31, 321-346, 1998.
- Harrison, R. M. and Pio, C. A., Size differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin, *Atmos. Environ.*, 17, 1733-1738, 1983.
- Hartwig, S., Ground level ^7Be concentrations, *Zeitschrift für Naturforschung, Sect. A*, S1 (10-11): 1139-1143, 1996.
- Harvey, M. J. and Matthews, K. M., ^7Be deposition in a high-rainfall area of New Zealand, *J. Atmos. Chem.*, 8, 299-306, 1989.
- He, Z., Kim, Y. J., Ogunjobi, K. O., Kim, J. E. and Ryu, S. Y., Carbonaceous aerosol characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ particles in Northeastern Asia in summer 2002, *Atmos. Environ.*, 38, 1795–1800, 2004.
- He, L.-Y., Hu, M., Huang, X.-F., Zhang, Y.-H. and Tang, X.-Y., Seasonal pollution characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing, *Sci. Total Environ.*, 359, 167-176, 2006.
- Heckman, S. T. and Cotton, W. R., Mesoscale numerical simulation of cirrus clouds – Fire case study and sensitivity analysis, *Month. Wea. Rev.*, 121, 2264–2284, 1993.
- Heintzenberg J. and C. Leck, Seasonal variation of the atmospheric aerosol near the top of the marine boundary layer over Spitsbergen related to the Arctic sulfur cycle, *Tellus*, 46B, 52-67, 1994.
- Heintzenberg, J., Müller, K., Birmili, W., Spindler, G. and Wiedensohler, A., Mass-related aerosol properties over the Leipzig basin, *J. Geophys. Res.*, 103, 13 125-13 135, 1998.
- Hering, S., Eldering, A. and Seinfeld, J. H., Bimodal character of accumulation mode aerosol distributions in Southern California, *Atmos. Environ.*, 31, 1-11, 1997.
- Hernández F., S. Alonso-Pérez, J. Hernández-Armas, E. Cuevas, L. Karlsson and P. M. Romero-Campos, Influence of major African dust intrusions on the ^{137}Cs and ^{40}K activities in the lower atmosphere at the Island of Tenerife, *Atmos. Environ.*, 39, 4111-4118, 2005.
- Hicks B. B., A climatology of wet deposition scavenging ratios for the United States, *Atmos. Environ.*, 39, 1585-1596, 2005.

Bibliographie

- Hildemann, L. M., Markowski, G. R. and Cass, G. R., Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 744-759, 1991.
- Hillamo, R. E., Pacyna, J. M., Semb, A. And Hanssen, J. E., Size distributions of inorganic ions in atmospheric aerosol in Norway, in *Proceedings of the Workshop on the Development of Analytical Techniques for Atmospheric Pollutants, Rome, April 13-15 1992*, edited by I. Allegrini, Air Pollut. Res. Rep. 41, Comm. Of the Eur. Commun., Brussels, 1993.
- Hinds, W. C., *Aerosol Technology: properties, behaviour, and measurement of airborne particles* – 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1998.
- Hitzenberger R., A. Berner, R. Kromp, A. Kasper-Giebl, M. Limbeck, W. Tschewenka and H. Puxbaum, Black carbon and other species at a high-elevation european site (Mount Sonnblick, 3106 m, Austria): Concentration and scavenging efficiencies, *J. Geophys. Res.*, 105(D20), 24 637-24 645, 2000.
- Hitzenberger R., A. Berner, H. Giebl, K. Drobesh, A. Kasper-Giebl, M. Loefflund, H. Urban and H. Puxbaum, Black carbon (BC) in alpine aerosols and cloud water-concentrations and scavenging efficiencies, *Atmos. Environ.*, 35, 5135-5141, 2001.
- Hobbs, P. V., *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, p.54, Academic Press, San Diego, 1993.
- Hötzl, H. and Winkler, R., Activity concentrations of ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²¹⁰Pb, ⁴⁰K and ⁷Be and their temporal variations in surface air, *J. Environ. Radioactiv.*, 5, 445-458, 1987.
- Hötzl, H., Rosner, G. and Winkler, R., Sources of present Chernobyl-derived caesium concentrations in surface air and deposition samples, *Sci. Total. Environ.*, 119, 231-242, 1992.
- Hötzl H. and Winkler, R., The ratio of long-lived to short-lived radon-222 progeny concentrations in ground-level air, *Sci. Total Environ.*, 181, 249-255, 1996.
- Hussain N., T. M. Church, A. J. Véron and R. E. Larson, Radon daughter disequilibria and lead systematics in the western North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 103 (D13), 16 059-16 071, 1998.
- Hwang, H. and Ro, C.-U., Direct observation of nitrate and sulphate formations from mineral dust and sea-salts using low-Z particle electron probe X-ray microanalysis, *Atmos. Environ.*, 40, 3869-3880, 2006.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), *Climate Change 2001: The scientific Basis*, edited by J. T. Houghton et al., Cambridge Univ. Press, New York, 2001.
- Ioannidou, A. and Papastefanou, C., Precipitation scavenging of ⁷Be and ¹³⁷Cs radionuclides in air, *J. Environ. Radioactiv.*, 85, 121-136, 2006.
- Ishikawa Y., H. Murakami, T. Skine and K. Yoshihara, Precipitation scavenging studies of radionuclides in air using cosmogenic ⁷Be, *J. Environ. Radioactiv.*, 26, 19-35, 1995.
- Iwai, K., Biological Effects of Ultrafine (Nano) Particles in comparison with Fine Particles, *J. Japan Soc. Atmos. Environ.*, 35 (6), 321-331, 2000.

Bibliographie

- Jacobson, M. Z., Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, 409, 695, 2001.
- Jaenicke, R., Tropospheric aerosols, in *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, edited by P. V. Hobbs, Academic Press, San Diego, CA, pp 1-31, 1993.
- Jaffe, D., Tamura, S. and Harris, J., Seasonal cycle and composition of background fine particles along the west coast of the US, *Atmos. Environ.*, 39, 297-306, 2005.
- Jaffrezo, J. L. and Colin, J. L., Rain-aerosol coupling in urban area: Scavenging ratios measurements and identification of some transfer processes, *Atmos. Environ.*, 22, 929-935, 1988.
- Jaradat, Q. M., Momani, K. A., Jiries, A. G., El-Alali, A., Batareseh, M. I., Sabri, T. G. and Al-Momani, I. F., Chemical composition of urban wet deposition in Amman, Jordan, *Water Air Soil Poll.*, 112, 55-65, 1999.
- Jaworowski, Z., Kownacka, L. and Bysiek, M., Global distribution and sources of uranium, radium-226, and lead-210, in *Natural radiation environment III*. Vol. 1, Technical Information Center, US Dept of Energy, Springfield, 383-404, 1980.
- Jones, J. A., Modelling wet deposition from a short release, The sixth report of a working group on atmospheric dispersion, *National Radiological Protection Board*, NRPB-R198, Chilton august 1986.
- Jordan, C. E., Dibb, J. E. And Finkel, R. C., $^{10}\text{Be}/^7\text{Be}$ tracer of atmospheric transport and stratosphere-troposphere exchange, *J. Geophys. Res.*, 108 (D8), doi: 10.1029/2002JD002395, 2003.
- Junge, C. E., *Air Chemistry and Radioactivity*, Academic Press, New York, 1963.
- Kasper, A. and Puxbaum, H., Seasonal variation of SO_2 , HNO_3 , NH_3 and selected aerosol components at Sonnblick (3106 m a.s.l.), *Atmos. Environ.*, 32, 3925-3939, 1998.
- Kasper-Giebl, A., Kalina, M. F. and Puxbaum, H., Scavenging ratios for sulfate, ammonium and nitrate determined at Mt. Sonnblick (3106 m a.s.l.), *Atmos. Environ.*, 33, 895-906, 1999.
- Kasper-Giebl A., A. Koch, R. Hitzenberger and H. Puxbaum, Scavenging efficiency of "aerosol carbon" and sulphate in supercooled clouds at Mt. Sonnblick (3106 m a.s.l., Austria), *J. Atmos. Chem.*, 35, 33-46, 2000.
- Kathren, R., Radioactivity in the Environment, *Sources, Distribution, and Surveillance*, Harwood Academic, Reading, 1984.
- Kendall, M., Duarte, A., Santos, T. R., Hamilton, R. and Williams, I., Airborne particulate-associated polyaromatic hydrocarbons, n-alkanes, elemental and organic carbon in three European cities, *J. Environ. Monit.*, 4, 890-896, 2002.
- Kerlau, G., Cagnat, X., Bouisset, P., Barker, E. and Calmet, D., Amélioration des mouvements propres des chaînes de spectrométrie gamma pour la mesure

Bibliographie

- d'échantillons de l'environnement, *Journées Techniques CETAMA – 14 et 15 septembre 1999*, 397-403, 1999.
- Kim, B. M., Teffera, S. and Zeldin, M. D., Characterization of PM_{2.5} and PM₁₀ in the South Coast Air Basin of Southern California: Part 1—Spatial variation, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 50, 2034–2044, 2000.
- Kim, H.-S., Huh, J.-B., Hopke, P. K., Holsen, T. M. and Yi, S.-M., Characteristics of the major chemical constituents of PM_{2.5} and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004, *Atmos. Environ.*, 41, 6762-6770, 2007.
- Kittelson, D. B., Watts, W. F. and Johnson, J.P., Nanoparticle emissions on Minnesota highways, *Atmos. Environ.*, 38, 9–19, 2004.
- Knuth R. H., Knutson, E. O., Feely, H. W. and Volchok, H. L., Size distributions of atmospheric Pb and Pb-210 in rural New Jersey, implications for wet and dry deposition, in *Precipitation and Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, (edited by Pruppacher H. R. Semonin R. G. and Slinn W. G. N.), vol. 2, 1325-1336, Elsevier, Oxford, 1983.
- Krämer, L., Pöschl, U. and Niessner, R., Microstructural rearrangement of sodium chloride condensation aerosol particles on interaction with water vapor, *J. Aerosol Sci.*, 31 (6), 673-685, 2000.
- Krivácsy, Z., Hoffer, A., Sárvári, T., Temesi, D., Baltensperger, U., Nyeki, S., Weingartner, E., Kleefeld, S. and Jennings, S. G., Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosols at European background sites, *Atmos. Environ.*, 35, 6231-6244, 2001.
- Kulan, A., Seasonal 7Be and 137Cs activities in surface air before and after Chernobyl event, *J. Environ. Radioactiv.*, 90, 140-150, 2006.
- Laakso L., T. Grönholm, U. Rannik, M. Kosmale, V. Fiedler, H. Vehkamäki and M. Kulmala, Ultrafine particle scavenging coefficients calculated from 6 years field measurements, *Atmos. Environ.*, 37, 3605-3613, 2003.
- Lal D. and B. Peters, Cosmic ray produced isotopes and their application to problems in geophysics, in *Progress in Elementary Particle and Cosmic Ray Physics*, 1-74, éd. J. G. Wilson and S. A Wouthuysen, Amsterdam, North-Holland, 1962.
- Lange C., Size distribution of atmospheric particles containing beryllium-7, *J. Aerosol Sci.*, 25 (S1), 55-56, 1994.
- Larsen, R. J., Sanderson, C. and Kada, J., *EML surface air sampling programme*, EML-572, New York, NY:U.S., Energy Department, 1995.
- Lee, Y. N., Shen, J. and Klotz, P. J., Chemical composition of precipitation at Long Island, NY, *Water Air Soil Poll.*, 30, 143-152, 1986.
- Lee, D. S. and Longhurst, J. W., A statistical intercomparison between “urban” and “rural” precipitation chemistry data from greater Manchester and two nearby secondary

Bibliographie

- national network sites in the United Kingdom, *Atmos. Environ.*, 26A, 2869-2883, 1992.
- Lee, B. K., Hong, S. H. and Lee, D. S., Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula, *Atmos. Environ.*, 34, 563-575, 2000.
- Lee S.-H., Pham, M. K. and Povinec, P. P., Radionuclide variations in the air over Monaco, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 254 (3), 445-453, 2002.
- Leslie, A. C. D., Aerosol emissions from forest and grassland burnings in the southern amazon basin and central Brazil, *Nucl. Instrum. Meth.*, 181, 345, 1981.
- Lestari, P., Oskouie, A. K. And Noll, K. E., Size distribution and dry deposition of particulate mass, sulfate and nitrate in an urban area, *Atmos. Environ.*, 37, 2507-2516, 2003.
- Levin, I., Born, M., Cuntz, M., Langendörfer, U., Mantsch, S., Naegler, T., Schmidt, M., Varlagin, A., Verclas, S. and Wagenbach, D., Observations of atmospheric variability and soil exhalation rate of radon-222 at a Russian forest site – Technical approach and deployment for boundary layer studies, *Tellus*, 54B, 462-475, 2002.
- Liljestrand, H. M. and Morgan, J. J., Spatial variations of acid precipitations in Southern California, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 333–339, 1980.
- Lin, J. J. and Tai, H.-S., Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung City, Taiwan, *Atmos. Environ.*, 35, 2627– 2636, 2001.
- Liston, G. E. and Pielke, R. A., A climate version of the regional atmospheric modelling system, *Theor. Appl. Climatol.*, 68, 155–173, 2001.
- Livens, F. R., Harrill, A. D. and Singleton, D. L., Distribution of radiocaesium in the soil-plant systems of upland areas of Europe, *Health Phys.*, 60, 539-545, 1991.
- Locker, H. B., The use of levoglucosan to assess the environmental impact of residential wood-burning on air quality, *Ph.D. Thesis*, Dartmouth College, Hanover, NH, 137 pp. 1988.
- Lyons, A. W., Tremback, C. J. and Pielke, R. A., Applications of the regional atmospheric systems (RAMS) to provide input to photochemical grid models for the lake Michigan ozone study (LMOS), *J. Applied Meteorol.*, 34, 1762–1785, 1995.
- Magono, C., Endoh, T., Harimaya, T. And Kubota, S., A measurement of scavenging effect of falling snow crystals on the aerosol concentration, *J. Meteorol. Soc. Japan*, 52, 407-416, 1974.
- Mahrer, Y. and Pielke, R. A., A numerical study of the airflow over irregular terrain, *Beitrag zur Physik der Atmosphäre*, 50, 98–113, 1977.
- Makhon'ko, K., Simplified theoretical notion of contaminant removal by precipitation from the atmosphere, *Tellus*, XIX, 467-476, 1967.

Bibliographie

- Marinoni, A., Laj, P., Sellegri, K. And Mailhot, G., Cloud chemistry at the puy de Dôme: variability and relationships with environmental factors, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 715-728, 2004.
- Marley, N. A., Gaffney, J. S., Drayton, P. J., Cunningham, M. M., Orlandini, K. A. and Paode, R., Measurement of ^{210}Pb , ^{210}Po , and ^{210}Bi in size-fractionated atmospheric aerosols: an estimate of fine-aerosol residence times, *Aerosol Sci. Technol.*, 32, 569-583, 2000.
- Marmer, E. and Langmann, B., Aerosol modelling over Europe: 1. Interannual variability of aerosol distribution, *J Geophys. Res.*, 112, D23S15, doi:10.1029/2006JD008113, 2007.
- Martell E. A. and H. E. Moore, Tropospheric aerosol residence times: a critical review, *Journal of Rech. Atmosphere*, 8, 903-910, 1974.
- Martens, C. S., Wesolowski, J. J., Harriss, R. C. and Kaifer, R., Chlorine loss from Puerto Rican and San Francisco bay area marine aerosols, *J. Geophys. Res.*, 78, 8778-8791, 1973.
- Marticorena, B. and Bergametti, G., Modelling the atmospheric dust cycle: 1- Design of a soil-derived dust emission scheme, *J. Geophys. Res.*, 100, 16 415-16 430, 1995.
- Marticorena, B., Bergametti, G., Aumont, B., Callot, Y., N'Doumé, C., Legrand, M., Modelling the atmospheric dust cycle: 2- Simulation of Saharan dust sources, *J. Geophys. Res.*, 102, 4387-4404, 1997.
- McDonald, J.D., Zielinska, B., Fujita, E.M., Sagebiel, J.C., Chow, J.C. and Watson, J.G.. Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2080–2091, 2000.
- McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M. C., Feingold, G., Fuzzi, S., Gysel, M., Laaksonen, A., Lohmann, U., Mentel, T. F., Murphy, D. M., O'Dowd, C. D., Snider, J. R. and Weingartner, E., The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2593-2649, 2006.
- McNeary D. and M. Baskaran, Depositional characteristics of ^7Be and ^{210}Pb in southeastern Michigan, *J. Geophys. Res.*, 108, D7, 4210, 2003.
- Mészáros, E., Barcza, T., Gelencsér, A., Hlavay, J., Kiss, Gy., Krivácsy, Z., Molnár, A. and Polyák, K., Size distributions of inorganic and organic species in the atmospheric aerosol in Hungary, *J. Aerosol Sci.*, 28 (7), 1163-1175, 1997.
- Mikhailov, E., Vlasenko, S., Niessner, R. and Oöschl, U., Interaction of aerosol particles composed of protein and salts with water vapour: hygroscopic growth and microstructural rearrangement, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 3, 4755-4832, 2003.
- Millán, M. M., Salvador, R., Mantilla, E. and Kallos, G., Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects, *J. Geophys. Res.*, 102 (D7), 8811–8823, 1997.

Bibliographie

- Morales, J. A., Pirela, D., De Nava, M G., De Borrego, B. S., Velásquez, H. and Durán, J., Inorganic water soluble ions in atmospheric particles over Maracaibo Lake Basin in the western region of Venezuela, *Atmos. Res.*, 46, 307-320, 1998.
- Moore, H. E., Poet, S. E. and Martell, E. A., ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Bi , and ^{210}Po profiles and aerosol residence times versus altitude, *J. Geophys. Res.*, 78, 7065-7075, 1973.
- Moore H. E., Poet, S. E. and Martell, E. A., Size distributions and origin of Pb-210, Bi-210 and Po-210 in airborne particles in the troposphere, in *Natural Radiation Environment III* (edited by Gesell T. F. and Lowder W. M.), DOE Symposium Series 51, vol. 1, 415-429, National Technical Information Service, Springfield, Virginia, 1980.
- Moulin, C., Lambert, C. E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, Y. J., Guelle, W., Marticorena, B., Bergametti, G. and Dulac, F., Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 103, 13137–13144, 1998.
- Mukabana, J. R. and Pielke, R. A., Investigating the influence of synoptic-scale monsoonal winds and mesoscale circulation on diurnal weather patterns over Kenya using a mesoscale numerical model, *Month. Wea. Rev.*, 124, 224–243, 1996.
- Mukhopadhyay, P., Idealized simulation of a thunderstorm over Kolkata using RAMS, *J. Ind. Geophys. Union*, 8, 253–266, 2004.
- Murakami, M., Hiramatsu, C. and Magano, C., Observation of aerosol scavenging by falling snow crystals at two sites of different heights, *J. Meteorol. Soc. Japan*, 59, 763-771, 1981.
- Murakami, M., Kimura, T., Magono, C. and Kikuchi, K., Observations of precipitation scavenging for water-soluble particles, *J. Meteorol. Soc. Japan*, 61, 346-358, 1983.
- Na, K., Sawant, A. A., Song, C. and Cocker III, D. R., Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California, *Atmos. Environ.*, 38, 1345– 1355, 2004.
- Nho, E.-Y., Ardouin, B., Le Cloarec, M. F. and Ramonet, M., Origins of ^{210}Po in the atmosphere at Lamto, Ivory Coast: biomass burning and Saharan dust, *Atmos. Environ.*, 30, 3705-3714, 1996.
- Noone, K. J., Ogren, J. A., Hallberg, A., Hansson, H.-C., Wiedensohler, A. and Swietlicki, E., A statistical examination of the chemical differences between interstitial and scavenged aerosol, *Tellus*, 44B, 581-592, 1992.
- O'Dowd, C. D., Facchini, M. C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y. J. & Putaud, J. P., Biogenically-driven organic contribution to marine aerosol, *Nature*, 431, 676–780, 2004.
- Olsen C. R., Larsen, I. L., Lowry, P. D., Cutshall, N. H., Todd, J. F., Wong, G. T. F. and Casey, W. H., Atmospheric fluxes and marsh-soil inventories of ^7Be and ^{210}Pb , *J. Geophys. Res.*, 90 (D6), 10487-10495, 1985.

Bibliographie

- Ooe, H., Seki, R. and Ikeda, N., Particle-size distribution of fission products in airborne dust collected at Tsukuba from April to June 1986, *J. Environ. Radioactiv.*, 6, 219-223, 1988.
- Paatero, J., Hatakka, J., Mattson, R. and Viisanen, Y., Analysis of daily lead-210 air concentrations in Finland, 1967-1996, *Radiat. Prot. Dosim.*, 77, 191-198, 1998.
- Pakkanen, T. A., Kerminen, V.-M., Hillamo, R. E., Mäkinen, M., Mäkelä, T. and Virkulla, A., Distribution of nitrate over sea-salt and soil derived particles: Implications from a field study, *J. Atmos. Chem.*, 24, 189-205, 1996.
- Pakkanen, T. A., Loukkola, K., Korhonen, C. H., Aurela, M., Mäkelä, T., Hillamo, R. E., Aarnio, P., Koskentalo, T., Kousa, A. and Maenhaut, W., Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area, *Atmos. Environ.*, 35, 5381-5391, 2001.
- Papastefanou C. and A. Ioannidou, Depositional fluxes and other physical characteristics of atmospheric beryllium-7 in the temperate zone (40°N) with a dry (precipitation free) climate, *Atmos. Environ.*, part A, 25, 2335-2343, 1991.
- Papastefanou C. and A. Ioannidou, Aerodynamic size association of ⁷Be in ambient aerosols, *J Environ. Radioactiv.*, 26, 273-282, 1995.
- Park, S. S., Kim, Y. J. and Fung, K., Characteristics of PM_{2.5} carbonaceous aerosol in the Sihwa industrial area, Korea, *Atmos. Environ.*, 35, 657–665, 2001.
- Park, R., Jacob, D. J., Chin, M. and Martin, R. V., Sources of carbonaceous aerosols over the United States and implications for natural visibility, *J. Geophys. Res.*, 108 (D12), 4355, doi:10.1029/2002JD003190, 2003.
- Peirson D. H., Beryllium-7 in air and rain, *J. Geophys. Res.*, 68, 3831-3832, 1963.
- Peirson D. H., Cambray, R. S. and Spicer, G. S., Lead-210 and polonium-210 in the atmosphere, *Tellus*, 18 (2), 427-433, 1966.
- Pio, C. A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencsér, A., Preunkert, S. and Schock, M., Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S02, doi:10.1029/2006JD008038, 2007.
- Pio, C. A., Legrand, M., Alves, C. A., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A. And Gelencsér, A., Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period, *Atmos. Environ.*, 42, 7530-7543, 2008.
- Pires do Rio M. A., Amaral, E. C. S. and Paretzke, H. G., The resuspension and redeposition of ¹³⁷Cs in an urban area: The experience after the Goiania accident, *J. Aerosol Sci.*, 25, 821-831, 1994.
- Plate, E. and Schulz, M., Coarse nitrate formation in a coastal area of the North Sea, *J. Aerosol Sci.*, 28, 333-334, 1997.

Bibliographie

- Pope, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K. and Thurston, G. D., Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution, *Journal of the American Medical Association*, 287, 1132-1141, 2002.
- Poulida, O., Schwikowski, M., Baltensperger, U., Staehelin, J. and Gäggeler, H. W., Scavenging of atmospheric constituents in mixed phase clouds at the high-alpine site Jungfraujoch-Part II. Influence of riming on the scavenging of particulate and gaseous species, *Atmos. Environ.*, 32 (23), 3985-4000, 1998.
- Prenni, A. J., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M., Sherman, D. E., Russel, L. M. and Ming, Y., The effects of low molecular weight dicarboxylic acids on cloud formation, *J. Phys. Chem. A*, 105, 11 240–11 248, 2001.
- Pruppacher, H. R. and Klett, J. D., *Microphysics of clouds and precipitation*, Dordrecht, Reidel, 1997.
- Putaud J.-P., Van Dingenen, R., Baltensperger, U., Brüggemann, E., Charron, A., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.-C., M. Harrison, R., Jones, A. M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tunved, P., Tørseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A., Wählin, P. and Raes, F., Physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *A European Aerosol Phenomenology*, Joint Research Center European Commission, 2003.
- Putaud J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tørseth, K. and Wiedensohler, A., A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, 38, 2579-2595, 2004.
- Puxbaum, H., Gomiscek, B., Kalina, M., Bauer, H., Salam, A., Stopper, S., Preining, O. and Hauck, H., A dual site study of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria, *Atmos. Environ.*, 38, 3949–3958, 2004.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S. and Pio, C., Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S05, doi :10.1029/2006JD008114, 2007.
- Raymond, T. M. and Pandis, S. N., Cloud activation of single-component organic aerosol particles. *J. Geophys. Res.*, 107, doi : 10.1029/2002JD002159, 2002.
- Raynor G. S. and J. V. Hayes, Acidity and conductivity of precipitation on central Long Island, New York in relation to meteorological variables, *Water Air Soil Poll.*, 15, 229-245, 1981.
- Realo, K., Isakar, K., Lust, M. and Realo, E., Weekly variation of the ²¹⁰Pb air concentration in North Estonia, *Bor. Environ. Res.*, 12, 37-41, 2007.

Bibliographie

- Reineking A., H. G. Scheibel, A. Hussin and J. Porstendorfer, Radioactive aerosols in the lower atmosphere, *Proceedings from 3rd International Aerosol Conference* (vol. II, 1217-1221), Kyoto, Japan, 1990.
- Reineking A. and Porstendörfer, J., Time variation of size distributions of aerosol-attached activities of Pb-212, Pb-210 and Be-7 in the outdoor atmosphere, *International Symposium on the Natural Radiation Environment* (NRE VI), Montreal, Quebec, Canada, 5-9 june 1995, book of abstracts, p. 199, 1995.
- Ricard, V., Jaffrezo, J.-L., Kerminen, V. M., Hillamo, R. E., Sillanpää, S., Ruellan, S., Liousse, C. and Cachier, H., Two years of continuous aerosol measurements in northern Finland, *J. Geophys. Res.*, 107, D11, 10, 1029, 2002.
- Robbins, R. C., Cadle, R. D. and Eckhardt, D. L., The conversion of sodium chloride to hydrogen chloride in the atmosphere, *J. Meteorol.*, 16, 53-56, 1959.
- Robbins, J. A., Geochemical and geophysical applications of radioactive lead, in J. O. Nriagu, *The biogeochemistry of lead in the environment* (pp 285-393), Amsterdam: Elsevier, 1978.
- Rolph, G.D., Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2003.
- Röösli, M., Theis, G., Künzli, N., Staehelin, J., Mathys, P., Oglesby, L., Camenzind, M. and Braun-Fahrländer, Temporal and spatial variation of the chemical composition of PM₁₀ at urban and rural sites in the Basel area, Switzerland, *Atmos. Environ.*, 35, 3701-3713, 2001.
- Rosner, G., Hötzel, H. and Winkler, R., Continuous wet-only and dry-only deposition measurements of ¹³⁷Cs and ⁷Be: an indicator of their origin, *Appl. Radiat. Isotopes*, 9/10, 1135-1139, 1996.
- Rosner, G. and Winkler, R., Long-term variation (1986_1998) of post-Chernobyl ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ²³⁸Pu and ^{239,240}Pu concentrations in air, depositions to ground, resuspension factors and resuspension rates in south Germany, *Sci. Total Environ.*, 273, 11-25, 2001.
- Russel, M. and Allen, D. T., Seasonal and spatial trends in primary and secondary organic carbon concentrations in southeast Texas, *Atmos. Environ.*, 38, 3225–3239, 2004.
- Saliba, N A., Kouyoumdjian, H. and Roumié, M., Effect of local and long-range transport emissions on the elemental composition of PM_{10-2.5} and PM_{2.5} in Beirut, *Atmos. Environ.*, 41, 6497-6509, 2007.
- Samara, C. and Tsitouridou, R., Fine and coarse ionic aerosol components in relation to wet and dry deposition, *Water Air Soil Poll.*, 120, 71-88, 2000.
- Sanak J., Gaudry, A. and Lambert, G., Size distributions of Pb-210 aerosols over oceans, *Geophys. Res. Lett.*, 8 (10), 1067-1070, 1981.

Bibliographie

- Schauer, J. J. and Cass, G. R., Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (9), 1821-1832, 2000.
- Schumann, G and Storppler, M. J., Beryllium 7 in the Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 68, 3827, 1963.
- Schuler, C., Wieland, E., Santschi, P. H., Sturm, M., Lueck, A., Bollhalder, S., Beer, J., Bonani, G., Hofmann, H. J., Suter, M. and Wolfi, W., A multitracer of radionuclides in Lake Zurich, Switzerland. 1. Comparison of atmospheric and sedimentary fluxes of ^7Be , ^{10}Be , ^{210}Pb , ^{210}Po and ^{137}Cs , *J. Geophys. Res.*, 96 (C9), 17 051-17 065, 1991.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & sons, New York, 1998.
- Sellegri, K., Laj, P., Peron, F., Dupuy, R., Legrand, M., Preunkert, S., Putaud, J.-P., Cachier, H. and Ghermandi, G., Mass balance of winter time free tropospheric aerosol at the puy de Dôme (France), *J. Geophys. Res.*, 108 (D11), doi:10.1029/2002JD002747, 2003.
- Sellegri, K., Laj, P., Dupuy, R., Legrand, M., Preunkert, S. and Putaud, J.-P., Size-dependent scavenging efficiencies of multicomponent atmospheric aerosols in cloud, *J. Geophys. Res.*, 108 (D11), doi:10.1029/2002JD002749, 2003b.
- Sellegri, K., Laj, P., Marinoni, A., Dupuy, R., Legrand, M. And Preunkert, S., Contribution of gaseous and particulate species to droplet solute composition at the puy de Dôme, France, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1509-1522, 2003c.
- Seymour M. D. and T. Stout, Observations on the chemical composition of rain using short sampling times during a single event, *Atmos. Environ.*, 17, 1483-1487, 1983.
- Shah, J. J. and Rau, J. A., Carbonaceous species methods comparison study: Interlaboratory round robin interpretation of results. *Final reports, Project A832-154, Research Division, California Air Resources Board*, 1991.
- Shapiro, M. H. and Forbes-Resha, J. L., Mean residence time of ^7Be -bearing aerosols in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 81, 2647-2649, 1976.
- Sheng, L., Fu, Y., Qiu, M. and Gao, H., The seasonal variabilities in the concentration of atmospheric aerosols over Qingdao, China, *Journal of Ocean University of China*, 4 (4), 383-390, 2005.
- Shi, Z., Zhang, D., Hayashi, M., Ogata, H., Ji, H. and Fujiie, W., Influence of sulfate and nitrate on the hygroscopic behaviour of coarse dust particles, *Atmos. Environ.*, 42, 822-827, 2008.
- Simoneit, B. R. T. and Mazurek, M. A., Organic tracers in ambient aerosols and rain. Proceedings of the 3rd International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, *Aerosol Sci. Technol.*, 10, 267-291, 1989.
- Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F. and Cass, G. R., Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, 33, 173-182, 1999.

Bibliographie

- Simoneit, B. R. T., Elias, V. O., Kobayashi, M., Kawamura, K., Rushdi, A. L., Medeiros, P. M., Rogge, W. F. and Didyk, B. M., Sugars-dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (22), 5939-5949, 2004.
- So, K. L., Guo, H. and Li, Y. S., Long-term variation of PM_{2.5} levels and composition at rural, urban, and roadside sites in Hong Kong: Increasing impact of regional air pollution, *Atmos. Environ.*, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.08.053, 2007.
- Sørensen, L. L., Pryor, S. C., de Leeuw, G. and Schulz, M., Flux divergence of nitric acid in the marine atmospheric surface layer, *J. Geophys. Res.*, 110, D15306, doi:10.1029/2004JD005403, 2005.
- Strand, P., Howard, B. J., Aarkrog, A., Balonov, M., Tsaturov, Y., Bewers, J. M., Salo, A., Sickel, M., Bergman, R. and Rissanen, K., Radioactive contamination in the Arctic – sources, dose assessment and potential risks, *J. Environ. Radioactiv.*, 60, 5 – 21, 2002.
- Su, C.-C. and Huh, C.-A., Measurements of ⁷Be and ²¹⁰Pb in cloudwaters: Toward a better understanding of aerosol transport and scavenging, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L04807, doi:10.1029/2005GL025042, 2006.
- Sugihara, S., Momoshima, N., Maeda, Y. And Osaki, S., Variation of atmospheric ⁷Be and ²¹⁰Pb depositions at Fukuoka, Japan, *10th International Congress of the International Radiation Protection Association*, 2000.
- Sunder Raman, R. and Hopke, P. K., Source apportionment of fine particles utilizing partially speciated carbonaceous aerosol data at two rural locations in New York State, *Atmos. Environ.*, 41, 7923-7939, 2007.
- Szidat, S., Jenk, T. M., Synal, H.-S., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Giebl, A. and Baltensperger, U., Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ¹⁴C, *J. Geophys. Res.*, 111, D07206, doi:10.1029/2005JD006590, 2006 2006.
- Talbot R. W. and W. A. Andren, Relationships between Pb and ²¹⁰Pb in aerosol and precipitation at a semiremote site in northern Wisconsin, *J. Geophys. Res.*, 88, 6752-6760, 1983.
- Tang A., Zhuang, G., Wang, Y., Yuan, H. and Sun, Y., The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing, *Atmos. Environ.*, 39, 3397-3406, 2005.
- Tanner, P. A., Lei, H.-C., Huang, M.-Y. And Shen, Z.-L., Acid rain and below-cloud scavenging in South-Western China, *J. Atmos. Chem.*, 27, 71-78, 1997.
- Todd J. F., G. T. F. Wong, C. R. Olsen and I. L. Larsen, Atmospheric depositional characteristics of beryllium 7 and lead 210 along the southeastern Virginia coast, *J. Geophys. Res.*, 94, 11 106-11 116, 1989.
- Todorovic, D., The effect of tropopause height on the content of radioactive debris in surface atmosphere, *Environ. Int.*, 23 (6), 815-818, 1997.

Bibliographie

- Todorovic D., Popovic, D. and Djuric, G., Concentration measurements of ^7Be and ^{137}Cs in ground level air in the Belgrade city area, *Environ. Int.*, 25 (1), 59-66, 1999.
- Todorovic D., Popovic, D., Djuric, G., and Radenkovic, M., ^7Be to ^{210}Pb concentration ratio in ground level air in Belgrade area, *J. Environ. Radioactiv.*, 79, 297-307, 2005.
- Tokieda, T., Yamanaka, K., Harada, K. and Tsunogai, S., Seasonal variations of residence time and upper atmospheric contribution of aerosols studied with Pb-210, Bi-210, Po-210 and Be-7, *Tellus*, 48B, 690-702, 1996.
- Tolocka, M. P., Lake, D. A., Johnston, M. V. and Wexler, A. S., Ultrafine nitrate particle events in Baltimore observed by real-time single particle mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, 38, 3215–3223, 2004.
- Tremback, C. J., Tripoli, G. J., and Cotton, W. R., A regional scale atmospheric numerical model including explicit moist physics and a hydrostatic time-split scheme, in Preprints, 7th AMS Conference on numerical Weather Prediction, pp. 355–358, Montreal, Quebec, Canada, *Amer. Meteor. Soc.*, Boston, June 17-20, 1985.
- Tripoli, G. J. and Cotton, W. R., The Colorado State University three-dimensional cloud/mesoscale model – 1982, Part I : General theoretical framework and sensitivity experiments, *J. Rech. Atmos.*, 16, 185–220, 1982.
- Tunved, P., Hansson, H.-C., Kerminen, V.-M., Ström, J., Dal Maso, M., Lihavainen, H., Viisanen, Y., Aalto, P. P., Komppula, M. and Kulmala, M., High Natural Aerosol Loading over Boreal Forests, *Science*, 312 (5771), 261 - 263, 2006.
- Turekian, K. K., Nozaki, Y. and Benninger, L. K., Geochemistry of atmospheric radon and radon products, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 5, 227-255, 1977.
- Turekian, K. K., Benninger, L.K. and Dion, E. P., ^7Be and ^{210}Pb total deposition fluxes at New Haven Connecticut and at Bermuda, *J. Geophys. Res.*, 88 (C9), 5411-5415, 1983.
- Turpin, B. J. and Lim, H.-J., Species contributions to $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 602–610, 2001.
- UNECE, Draft Guidelines for Estimating and Reporting Emissions Data, EB.AIR/GE.1/2002/7, 2002.
- United States Environment Protection Agency, Air Quality Criteria for Particulate Matter, EPA/600/P-95/001, Research Triangle Park, NC, 1996.
- UNSCEAR, Ionizing radiation: Sources and biological effects, Report the General Assembly, 211-214; 1982.
- Vecchi, R., Marcazzan, G. and Valli, G., Seasonal variation of ^{210}Pb activity concentration in outdoor air of Milan (Italy), *J. Environ. Radioactiv.*, 82, 251-266, 2005.
- Venzac, H., Sellegri, K., Villani, P., Picard, D. and Laj, P., Seasonal variation of aerosol size distribution at Puy de Dôme (1 465 m asl, Central France), *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 8, 15791-15824, 2008.

Bibliographie

- Venzac, H., *thèse* « Etude des processus de nucléation dans l'atmosphère », Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France, 2008b.
- Venzac, H., Sellegri, K., Villani, P., Picard, D. and Laj, P., Seasonal variation of aerosol size distributions in the free troposphere and residual layer at the puy de Dôme station, France, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1465-1478, 2009.
- Viidanoja, J., Sillanpää, M., Laakia, J., Kerminen, V.-M., Hillamo, R., Aarnio, P. and Koskentalo, T., Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland, *Atmos. Environ.*, 36, 3183-3193, 2002.
- Viezee, W. and Singh, H. B., The distribution of ⁷Be in the troposphere: implication on stratospheric/tropospheric air exchange, *Geophys. Res. Lett.*, 7 (10), 805-808, 1980.
- Vignati, E., de Leeuw, G. and Berkowicz, R., Modeling coastal aerosol transport and effects of surf-produced aerosols on processes in the marine atmospheric boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 106, 20 225-20 238, 2001.
- Vong, R. J., Baker, B. M., Brechtel, F. J., Collier, R. T., Harris, J. M., Kowalski, A. S., McDonald, N. C. and McInnes, L. M., Ionic and trace element composition of cloud water collected on the Olympic peninsula of Washington State, *Atmos. Environ.*, 31 (13), 1991-2001, 1997.
- Wall, S. M., John, W. and Ondo, J. L., Measurement of aerosol size distribution for nitrate and major ionic species, *Atmos. Environ.*, 22, 1649-1656, 1988.
- Wallbrink, P. J. and Murray, A. S., Fallout of ⁷Be in South Eastern Australian, *J. Environ. Radioactiv.*, 25 (3), 213-228, 1994.
- Wang, Y., Zhuang, G., Sun, Y. and An, Z., Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season-evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols, *Atmos. Environ.*, 39, 7020-7029, 2005.
- Warneck, P., Chemistry of the natural atmosphere, *Academic Press, Inc.*, San Diego, USA, 1988.
- Watanabe, K., Ishizaka, Y. and Takenaka, C., Chemical composition of fog water near the summit of Mt. Norikura in Japan, *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, 77, 997-1006, 1999.
- Watanabe, K., Takebe, Y., Sode, N., Igarashi, Y., Takahashi, H. and Dokiya, Y., Fog and rain water chemistry at Mt. Fuji: A case study during the September 2002 campaign, *Atmos. Res.*, 82, 652-662, 2006.
- Watson, J. G., Chow, J. C., Douglas, H. L., Lyle, C. P., Frazier, C. A., Neuroth, G. R. and Robbins, R., Differences in the carbon composition of sources profiles for diesel- and gasoline-powered vehicles, *Atmos. Environ.*, 28, 2493-2505, 1994.
- Watson, J. G., Visibility: science and regulation, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 52 (6), 628-713, 2002.
- Weingartner, E., Bartscher, H. and Baltensperger, U., Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles, *Atmos. Environ.*, 31 (15), 2311-2327, 1997.

Bibliographie

- Whelpdale, D. M., Sulfate scavenging ratios at Norwegian EMEP stations, *EMEP/CCC Report 5/81*, Norwegian Institute for Air Research, 1981.
- Whitby, K. T., The physical characteristics of sulphur aerosols, *Atmos. Environ.*, 12, 135-159, 1978.
- Williams, D. J., Milne, J. W., Quigley, S. M., Roberts, D. B. and Kimberlee, M. C., Particulate emissions from "in-use" motor vehicles—II. Diesel vehicles, *Atmos. Environ.*, 23, 2647-2661, 1989.
- Williams, M. R., Fischer, T. R. and Melack, J. M., Chemical composition and deposition of rain in the Central Amazon, Brazil, *Atmos. Environ.*, 31 (2), 207-217, 1997.
- Wilson, W. E. and Shuh, H. H., Fine and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiological studies, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 47, 1238-1249, 1997.
- Winkler R., Dietl, F., Frank, G. and Tschiersch, J., Temporal variation of ^7Be and ^{210}Pb size distributions in ambient aerosol, *Atmos. Environ.*, 32 (6), 983-991, 1998.
- Wogman, N. A., Thomas, C. W., Cooper, J. A. and Engelmann, R. J., Cosmic ray produced radionuclides as tracers of atmospheric precipitation processes, *Science*, 159, 189-192, 1968.
- Wotawa, G., De Geer, L.-E., Becker, A., D'Amours, R., Jean, M., Servranckx, R. and Ungar, K., Inter- and intra-continental transport of radioactive cesium released by boreal forest fires, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L12806, doi:10.1029/2006GL026206, 2006.
- Yang, F., He, K., Ye, B., Chen, X., Cha, L., Cadle, S. H., Chan, T. and Mulawa, P. A., One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 5, 217-241, 2005.
- Young J. A., Wogman, N. A., Thomas, C. W. and Perkins, R. W., Short-lived cosmic ray-produced radionuclides as tracers of atmosphere processes, Radionuclides in the environment, *Advances in Chemistry Series*, 93, 506-521, 1970.
- Young J. A. and W. B. Silker, Aerosol deposition velocity on the Pacific and Atlantic oceans calculated from Be-7 measurements, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 50, 92-104, 1980.
- Yu, J. Z., Tung, J. W. T., Wu, A. W. M., Lau, A. K. H., Louie, P. K.-K. and Fung, C. H., Abundance and seasonal characteristics of elemental and organic carbon in Hong Kong PM_{10} , *Atmos. Environ.*, 38, 1511– 1521, 2004.
- Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molná, Á., Mészáros, E., Hansson, H. -C., Rosman, K. and Zebühr, Y., Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility, *Atmos. Environ.*, 33, 2733-2743, 1999.
- Zangrando, R., Gambaro, A., Barbante, C., Bolzacchini, E., Perrone, M. G., Ferrero, L., Levoglucosan in urban particulate matter in Italy, en cours, 2009.
- Zanis, P., Gerasopoulos, C., Priller, A., Schnabel, C., Zerefos, C., Gäggeler, H.W., Tobler, L., Kubik, P.W., Berger, M., Kanter, H.J., Scheel, H.E., Luterbacher, J., Stohl A., An

Bibliographie

- estimate of the impact of stratosphere-to-troposphere transport (STT) on the lower free tropospheric ozone over the Alps using ^{10}Be and ^7Be measurements, *J. Geophys. Res.*, 108 (D12), 2003.
- Zhao, D., Xiong, J., Xu, Y., and Chan, W. H., Acid rain in southwest China, *Atmos. Environ.*, 22, 349–358, 1988.

Liste des figures

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1. Processus dynamiques et chimiques. | 15 |
| Figure 2. Représentation schématique des différents réservoirs atmosphériques. | 17 |
| Figure I-1. Distribution en taille du nombre de particules selon Whitby (1978). | 21 |
| Figure I-2. Distribution en taille d'un aérosol urbain suivant son nombre (a), sa masse (b) et son volume (c). (Seinfeld and Pandis, 1998). | 21 |
| Figure I-3. Distribution en taille des particules de sulfate, nitrate, ammonium, chlore, sodium et hydrogène à Claremont, Californie, Etats Unis (Wall et al., 1988). | 23 |
| Figure I-4. Schéma résumant les différents processus de lessivage (Ishikawa et al., 1995). (a) lessivage par du rainout uniquement, (b) lessivage par du washout uniquement et (c) lessivage par les deux mécanismes. | 31 |
| Figure II-1. Emplacement des sites de mesures (Source : Google Earth). | 38 |
| Figure II-2. Hauteur de la couche limite (de 2003 à 2006) au puy de Dôme (Venzac et al., 2008). | 40 |
| Figure II-3. Sectorisation des masses d'air en fonction de leur origine. | 42 |
| Figures II-4. Exemple de rétrotrajectoires au puy de Dôme (1465 m a.s.l.) pour chaque secteur (12h entre chaque plot). | 43 |
| Figures II-5. Schéma de l'instrumentation mise en place et des analyses effectuées en fonction de la phase étudiée (a : aérosol au puy de Dôme, b : aérosol aux Cézeaux et c : nuage et pluie). | 44 |
| Figure II-6. Evolution de la concentration de l'éluent (KOH) en fonction du temps. | 46 |
| Figures II-7. Thermogrammes des programmes LGGE (a) et EUSAAR_2 (b). | 50 |
| Figures II-8. Comparaison des concentrations ($\mu\text{gC}\cdot\text{cm}^{-2}$) en OC, EC calculées avec les différents programmes d'analyse suivant les sites d'étude. | 51 |
| Figures II-9. Photos des portes filtres utilisés au puy de Dôme et aux Cézeaux. | 54 |
| Figure II-10. Schéma du dispositif visant à quantifier l'artefact positif sur les mesures de carbone. | 56 |
| Figure II-11. Carbone total mesuré sur les filtres quartz des 3 lignes de prélèvements, en $\mu\text{gC}\cdot\text{m}^{-3}$. | 57 |
| Figure II-12. Photo du TGD 152 au sommet du puy de Dôme. | 65 |
| Figure II-13. Courbe d'efficacité des filtres. | 66 |
| Figure II-14. Photo de l'impacteur haut volume. | 67 |
| Figure II-15. Schéma de principe du TEOM FDMS 8500C. | 68 |
| Figures II-16. Photos des tables de collecte installées aux Cézeaux. | 70 |
| Figure II-17. Evolution du dépôt sec aux Cézeaux. | 72 |
| Figure II-18. Schéma de la tête de prélèvement. | 73 |
| Figure II-19. Photos de l'impacteur à brouillard automatique. | 73 |
| Figure III-1. Concentration mensuelle et écart type de la masse d'aérosol (masse totale en gris clair, masse non volatile en gris foncé et masse volatile en blanc) au puy de Dôme d'avril 2007 à mai 2008. | 78 |
| Figure III-2. Evolution journalière (médiane glissante sur 3 heures) de la concentration massique des particules en fonction de la saison au puy de Dôme. | 79 |
| Figure III-3. Evolution temporelle (moyenne mensuelle et écart type) et paramètres statistiques de la masse d'aérosol ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) au puy de Dôme d'avril 2006 à avril 2007. | 81 |
| Figures III-4. Concentrations de Na^+ (a) et SO_4^{2-} (b) au puy de Dôme entre avril 2006 et avril 2007. | 83 |

Liste des figures

| | |
|--|-----|
| Figures III-5. Evolution temporelle des composés ioniques (a : Cl^- , b : Na^+ , c : NO_3^- , d : SO_4^{2-} , e : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, f : NH_4^+ , g : Mg^{2+} , h : Ca^{2+} et i : K^+) mesurés au puy de Dôme. Les histogrammes représentent les concentrations massiques mensuelles en $\mu\text{g.m}^{-3}$ de avril 2003 à juillet 2006. | 84 |
| Figures III-6. Evolution temporelle des composés ioniques (a : Cl^- , b : Na^+ , c : NO_3^- , d : SO_4^{2-} , e : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, f : NH_4^+ , g : Mg^{2+} , h : Ca^{2+} et i : K^+) mesurés aux Cézeaux. Les histogrammes représentent les concentrations massiques mensuelles en $\mu\text{g.m}^{-3}$ de mars 2007 à mars 2008 ainsi que l'écart type. | 86 |
| Figures III-7. Evolution temporelle des composés ioniques (a : Cl^- , b : Na^+ , c : NO_3^- , d : SO_4^{2-} , e : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, f : NH_4^+ , g : Mg^{2+} , h : Ca^{2+} et i : K^+) mesurés au puy de Dôme avec l'impacteur en cascade. Les histogrammes (axes de gauche) sont les concentrations massiques totales en $\mu\text{g.m}^{-3}$ tandis que la courbe (axes de droite) représente la fraction du mode submicronique (en %). | 88 |
| Figures III-8. Composition chimique ($\mu\text{g.m}^{-3}/\mu\text{m}$) de l'aérosol aux Cézeaux échantillonné avec l'impacteur en cascade pendant la journée (a), la nuit (b) et un week-end (c). Prélèvements effectués durant une semaine au mois d'octobre 2007. | 89 |
| Figure III-9. Concentrations mensuelles de l'EC et OC ainsi que le rapport OC/EC de juin 2003 à mars 2008 au puy de Dôme. | 91 |
| Figures III-10. Concentrations ($\mu\text{gC.m}^{-3}$) de OC en fonction du EC pour a) l'été et l'automne et b) l'hiver et le printemps. | 92 |
| Figure III-11. Concentrations moyennes mensuelles ($\mu\text{gC.m}^{-3}$) du WSOC et du WISOC au puy de Dôme de juin 2003 à janvier 2006. | 95 |
| Figure III-12. Fractions massiques du WSOC et du WISOC par rapport à l'OC au puy de Dôme de juin 2003 à janvier 2006. | 96 |
| Figure III-13. Concentrations mensuelles de l'EC et OC ainsi que le rapport OC/EC de mars 2007 à mars 2008 aux Cézeaux. | 97 |
| Figure III-14. Evolution hebdomadaire du levoglucosane au puy de Dôme. Les concentrations sont exprimées en ng.m^{-3} . | 99 |
| Figures III-15. Concentrations en OC et EC ($\mu\text{gC.m}^{-3}$) en fonction du levoglucosane (ng.m^{-3}) au puy de Dôme suivant chaque saison (a : hiver, b : printemps, c : été et d : automne). | 100 |
| Figures III-16. Fraction massique des différentes composantes de l'aérosol au puy de Dôme en hiver (a), au printemps (c), en été (e) et à l'automne (g) et aux Cézeaux en hiver (b), au printemps (d), en été (f) et à l'automne (h). | 102 |
| Figure article1-1. Monthly mean of the 3-years period ^{210}Pb activity levels at Opme and the puy de Dôme on the left axis and the ratio pdD/Opme on the right axis. The y-errors bar is the standard deviation. | 108 |
| Figure article1-2. Monthly mean of the 3-years period ^7Be activity levels at Opme and the puy de Dôme on the left axis and the ratio pdD/Opme on the right axis. The y-errors bar is the standard deviation. | 109 |
| Figure article1-3. Monthly mean activity levels of beryllium-7 ($\mu\text{Bq.m}^{-3}$) at the puy de Dôme and quantity of the rain water (mm). The rain water is collected at the institute (10 km far from the puy de Dôme). | 111 |
| Figure article1-4. Monthly mean of the 3-years period ^{137}Cs activity levels at Opme and the puy de Dôme on the left axis and the ratio pdD/Opme on the right axis. The y-errors bar is the standard deviation. | 112 |
| Figure article1-5. Monthly mean of the isotopic ratio ($^{210}\text{Pb}/^7\text{Be}$) at Opme and puy de Dôme. The black line is the isotopic ratio at the puy de Dôme and the grey line is the isotopic ratio at Opme. | 114 |
| Figures article1-6. Example of backward trajectories for each sector. | 115 |
| Figures III-17. Distribution en taille du ^{137}Cs (a) et du ^{210}Pb (b) aux Cézeaux en fonction du caractère marin (I), continental (II), marin modifié (Imod) et méditerranéen (III) de la masse d'air, en $\mu\text{Bq.m}^{-3}$. | 122 |
| Figure article2-1. Monthly mean concentrations of levoglucosan and nss nm K^+ ($\mu\text{g.m}^{-3}$, histograms on the left axis) and of activity levels ($\mu\text{Bq.m}^{-3}$, curve on the right axis) of ^{137}Cs at the puy de Dôme. | 131 |
| Figure article2-2. Time variations of $_{\text{mineral}}\text{Ca}^{2+}$ (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) at the puy de Dôme. | 132 |
| Figure article2-3. 137 activity levels ($\mu\text{Bq}/\text{m}^3$) in function of the $_{\text{mineral}}\text{Ca}^{2+}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) for all the year. | 134 |

Liste des figures

| | |
|--|-----|
| Figure article2-4. ^{137}Cs activity levels in function of the concentrations of levoglucosan during winter 2005/2006 and winter 2006/2007. | 135 |
| Figures III-18. Concentration en masse (a : totale et b : volatile) de l'aérosol sur les sites de Montferrand et du puy de Dôme. | 139 |
| Figures III-19. Moyennes horaires de la masse atmosphérique (totale et volatile) de l'aérosol à Montferrand (trait plein) et au puy de Dôme (en pointillé) en été (a), à l'automne (b) et en hiver (c). | 141 |
| Figures III-20. Masse journalière mesurée au puy de Dôme en fonction de celle mesurée à Montferrand. (a) masse volatile et (b) masse totale. | 143 |
| Figures III-21. Comparaison des fractions carbonées (a : OC, b : EC et c : OC/EC) au puy de Dôme et aux Cézeaux pour la période mars 2007-mars 2008. | 145 |
| Figure III-22. Rapport puy de Dôme / Opme au cours de deux années moyennées pour le rapport $^{210}\text{Pb}/^{7}\text{Be}$, le ^{137}Cs , le ^{210}Pb et le ^{7}Be . | 147 |
| Figure article3-1. Monthly mean of the total weighted mass of the aerosol at the puy de Dôme (histogram) on the left axis. The black dotted line represents the submicron mass fraction, on the right axis. | 154 |
| Figures article3-2. Monthly mean of the atmospheric concentrations for a) sea salt, b) sulphate, c) ammonium and d) nitrate. The left axis are the mass concentration in $\mu\text{g.m}^{-3}$ and the right axis (d) is the mass fraction for the submicron mode. The y-errors bars represent standard deviation of the average mass. | 155 |
| Figure article3-3. Sectors of air masses | 156 |
| Figures article3-4. Backward trajectories for each sector | 157 |
| Figures article3-5. Size distribution of the aerosol at the puy de Dôme in function of the air mass origin, a) I; b) Imod; c) II; D) III). The mass fraction is represented by histogram (left axis). The sum of compounds analyzed (black dotted line) and the mass weighted (black plain line) are on the right axis. The compounds presented here are nitrate, sulphate, sea salt, ammonia and calcium. The mention "other" refers to all compounds analyzed with the chromatographic method but not detailed in the study. | 158 |
| Figures article3-6. a) Oxalate (submicron mode) and b) mineral calcium (supermicron mode) concentrations in function of the missing mass of the corresponding mode. The unities are in $\mu\text{g.m}^{-3}$. | 159 |
| Figures article3-7. Size distributions of the weighted mass (a), the Na^+ (b), the sulphate(c), the NO_3^- (d) and the ammonia (e) following the seasons in the case of marine air masses. | 161 |
| Figures article3-8. Size distributions of the weighted mass (a), the Na^+ (b), the sulphate (c), the NO_3^- (d) and the ammonia (e) following the seasons in the case of marine modified air masses. | 163 |
| Figures article3-9. Size distributions of the weighted mass (a), the Na^+ (b), the sulphate(c), the NO_3^- (d) and the ammonia (e) following the seasons in the case of continental air masses. | 165 |
| Figures article3-10. Size distributions of the mass weighted (a), the Na^+ (b), the sulphate(c), the NO_3^- (d) and the ammonia (e) following the seasons in the case of Mediterranean air masses. | 166 |
| Figures III-23. Fraction massique des différentes composantes de l'aérosol au puy de Dôme en fonction de l'origine des masses d'air marine (a), marine modifiée (b), continentale (c) et Méditerranéenne (d) et la somme des composés analysés (en $\mu\text{g.m}^{-3}$). | 170 |
| Figures III-24. Fraction massique des différentes composantes de l'aérosol aux Cézeaux en fonction de l'origine des masses d'air marine (a), marine modifiée (b), continentale (c) et Méditerranéenne (d) et la somme des composés analysés (en $\mu\text{g.m}^{-3}$). | 171 |
| Figures III-25. Composition chimique moyenne ($\mu\text{g.m}^{-3}/\mu\text{m}$) de l'aérosol à Porquerolles échantillonné avec l'impacteur en cascade sous influence continentale (a), côtière (b) et Méditerranéenne (c). Prélèvements effectués durant une semaine au mois de mai 2007. | 173 |
| Figures V-1. Evolution temporelle des composés ioniques (a : Cl^- , b : Na^+ , c : NO_3^- , d : SO_4^{2-} , e : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, f : NH_4^+ , g : Mg^{2+} , h : Ca^{2+} et i : K^+) mesurés aux Cézeaux dans l'eau de pluie ($\mu\text{g.L}^{-1}$). Les histogrammes sont les concentrations mensuelles tandis que les barres d'erreurs représentent l'écart type. | 191 |

Liste des figures

| | |
|---|-----|
| Figure V-2. Moyenne mensuelle des niveaux d'activité du ^7Be (a), du ^{210}Pb (b) et du ^{137}Cs (c) (en mBq.L^{-1}) mesurés aux Cézeaux, représentée par les histogrammes. Les activités surfaciques (mBq.m^{-2}) sont présentées sur l'axe de droite (courbe rouge). La figure d) représente les volumes d'eau de pluie moyens mensuels prélevés, en L. Les barres d'erreurs représentent l'écart type des données. | 194 |
| Figures V-3. Concentrations des différents composés ioniques (a : Cl^- , b : Na^+ , c : NO_3^- , d : SO_4^{2-} , e : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, f : NH_4^+ , g : Mg^{2+} , h : Ca^{2+} et i : K^+) dans l'eau de pluie (Cézeaux) et l'eau de nuage (puy de Dôme). | 197 |
| Figures V-4. Niveaux d'activité (a : ^7Be ; b : ^{210}Pb et c : ^{137}Cs) dans l'eau de pluie (mBq.L^{-1}) en fonction de la hauteur de précipitations (mm). Les cercles pointillés rouge représentent les fortes concentrations aux faibles hauteurs de précipitations. | 200 |
| Figures V-5. Concentrations calculées en fonction des concentrations mesurées (en mBq.L^{-1}). Les niveaux d'activité (a : ^7Be , b : ^{210}Pb et c : ^{137}Cs) sont calculés dans l'eau de pluie suivant la relation V.1 et les coefficients a, b, et k trouvés expérimentalement. | 203 |
| Figures V-6. Faciès des pluies (fraction massique) en fonction de leur origine. | 205 |
| Figures V-7. Evolution temporelle du rapport de lessivage à Opme (a) et au puy de Dôme (b) entre juin 2006 et juin 2007. | 209 |
| Figures A-1. Paramètres météorologiques mesurés au puy de Dôme : température (a), humidité relative (b), pression (c), rayonnement visible (d). | 270 |
| Figures A-2. Paramètres météorologiques mesurés aux Cézeaux : température (a), humidité relative (b), pression (c), rayonnement solaire (d), vitesse (e) et direction (f) de vent. | 271 |
| Figures A-3. Pression (lignes bleues) et vent de surface (flèches roses) du 10 au 19 mars 2007 sur la grille 3000 km x 3000 km. | 272 |
| Figures A-4. Couvert nuageux, quantité d'eau ramenée au sol (en mm). | 273 |
| Figures A-5. Cumuls de pluie (en mm.m^{-2}) simulés du 10 au 19 mars 2007. | 274 |
| Figure A-6. Nombre de particules aux Cézeaux (en gris foncé) et au puy de Dôme (gris clair) entre le 11 et le 21 mars 2007. | 275 |
| Figure A-7. données TEOM (valeurs moyennes toutes les 12 heures) à Opme du 13 au 20 mars 2007. Les histogrammes représentent les fractions volatile et non volatile (axe de gauche) et la masse totale est représentée par la courbe pointillée (axe de droite). | 276 |
| Figures A-8. Distribution en taille de l'aérosol du 14 au 15 mars 2007 aux Cézeaux, à Opme et au puy de Dôme pour les composés anthropiques (a), les sels marins (b) et le calcium (c). | 277 |
| Figures A-9. Distribution en taille de l'aérosol du 19 au 20 mars 2007 aux Cézeaux, à Opme et au puy de Dôme pour les composés anthropiques (a), les sels marins (b) et le calcium (c). | 278 |
| Figure A-10. Vitesse seuil de mobilisation des poussières désertiques, définie à 10 m au-dessus du sol (d'après Marticorena, 1995 et Marticorena et al., 1997). | 279 |
| Figures A-11. Charge en particules désertiques dans la colonne atmosphérique (en $\mu\text{g.m}^{-2}$) du 9 au 20 mars 2007. | 281 |
| Figures A-12. Représentation des 4 grilles utilisées dans les simulations de particules anthropiques. Les grilles 1 et 2 sont représentées en a) et les grilles 2, 3 et 4 en b). | 282 |
| Figure A-13. Flux PM_{10} EMEP en $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ | 283 |
| Figures A-14. Concentration en particules anthropiques modélisée entre le 8 et le 18 mars 2007 sur la deuxième grille. | 285 |
| Figure A-15. Moyenne journalière des PM_{10} mesurée par les AASQA en France et modélisée par RAMS sur la grille 2. | 286 |
| Figure A-16. Moyenne spatiale des concentrations en particules anthropiques modélisées toutes les 6 heures (axe de droite), concentrations maximales observées sur la grille 4 et masse (totale et non volatile) mesurée à Opme. | 287 |

Liste des tableaux

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I-1. Nombre et concentration massique de l'aérosol en troposphère (Seinfeld and Pandis, 1998). | 22 |
| Tableau I-2. Comparaison des particules fines et grossières, adapté de Wilson and Shuh (1997) et U.S. EPA (1996). | 24 |
| Tableau I-3. Bilan des moyennes des concentrations des principales espèces inorganiques mesurées dans les gouttelettes de nuage au cours de différentes études. | 29 |
| * <i>concentrations minimum et maximum observées</i> | 29 |
| Tableau I-4. Taux d'incorporation dans le nuage trouvés dans la littérature. | 31 |
| Tableau I-5. Concentrations des différents ions mesurés dans la pluie. Les concentrations sont données en $\mu\text{eq.L}^{-1}$. | 32 |
| Tableau I-6. Niveaux d'activité mesurés dans l'eau de pluie. Les niveaux sont donnés en mBq.L^{-1} . | 33 |
| Tableau I-7. Rapports de lessivage W_R obtenus dans la littérature pour le ^7Be , le ^{210}Pb et le ^{137}Cs . | 34 |
| Tableau II-1. Liste des paramètres mesurés au puy de Dôme. | 39 |
| Tableau II-2. Liste des paramètres mesurés à Opme. | 40 |
| Tableau II-3. Liste des paramètres mesurés aux Cézeaux. | 41 |
| Tableau II-4. Limite de détection (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) de la méthode chromatographique utilisée. | 47 |
| Tableau II-5. Incertitudes relatives négatives et positives (en %) liées à l'analyse chromatographique pour les différents composés. | 47 |
| Tableau II-6. Moyenne et écart type des concentrations en chlore, nitrate et sulfate mesurées pour les standards certifiés. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g.L}^{-1}$. | 47 |
| Tableau II-7. Programmes de températures utilisés avec le Sunset. | 49 |
| Tableau II-8. Surface échantillonnée et débit en fonction du site et du filtre. La surface est exprimée en cm^2 et le débit en lpm. | 55 |
| Tableau II-9. Fraction de matière restante sur le filtre lors de la deuxième extraction, donnée en %. | 55 |
| Tableau II-10. Caractéristiques des droites de régression linéaire écart = $a \cdot \text{concentration}$. Les coefficients de corrélation significatifs (entre 95 et 99% de confiance) sont marqués en rouge et ceux très significatifs (plus de 99% de confiance) sont marqués en bleu. | 58 |
| Tableau II-11. Ecart entre les analyses (entre la 1ère et les 2 ^{ème} et 3 ^{ème} extractions) par rapport à la 1 ^{ère} (%) en moyenne. | 59 |
| Tableau II-12. Bilan des blancs (moyenne et écart types) des filtres totaux du puy de Dôme (pdD) et des Cézeaux (Cx). La quantité de matière est en ng pour les composés ioniques et en μg pour les composés carbonés. | 60 |
| Tableau II-13. Récapitulatif des différentes incertitudes (en %) liées aux filtres totaux. | 60 |
| Tableau II-14. Diamètres de coupure (en μm) à 50% des différents étages de l'impacteur. | 63 |
| Tableau II-15. Pourcentage de matière mesuré lors de la seconde extraction, moyenne réalisée sur les différents étages de l'impacteur. | 63 |
| Tableau II-16. Bilan des blancs de l'impacteur en cascade et quantités mesurées pour l'échantillon le plus petit et la moyenne de tous les échantillons. Les quantités sont en ng. | 64 |
| Tableau II-17. Moyennes et écart types des concentrations des blancs. Les concentrations sont données en $\mu\text{g.L}^{-1}$. | 71 |
| Tableau II-18. Débit ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) et diamètre de coupure (D_{50} , μm) en fonction du nombre d'aspirateurs connectés. | 73 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau III-1. Récapitulatif du fonctionnement des instruments au puy de Dôme (pdD) et aux Cézeaux (Cx). | 77 |
| Tableau III-2. Coefficients de corrélation entre les concentrations en masse volatile, non volatile et totale mesurées par le TEOM et les composés ioniques et carbonés au puy de Dôme. Les corrélations significatives sont représentées en rouge (entre 95 et 99% de confiance). | 80 |
| Tableau III-3. Moyenne de la masse d'aérosols ($\mu\text{g.m}^{-3}$) pour les différentes composantes. | 82 |
| Tableau III-4. Concentration moyenne (et écart type) de carbone organique primaire et secondaire estimé à partir du rapport OC/EC au puy de Dôme. Les corrélations significatives sont représentées en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et les hautement significatives sont en bleues (plus de 99% de confiance). | 94 |
| Tableau III-5. Concentrations de carbone organique primaire et secondaire estimé à partir du rapport OC/EC aux Cézeaux. | 98 |
| Table article1-1. ^7Be activity levels previously measured in the literature ($\mu\text{Bq.m}^{-3}$). | 110 |
| Table article1-2. Summer/winter ratios of activity levels for ^7Be , ^{137}Cs and ^{210}Pb at puy de Dôme (in black) and at Opme (in grey). | 114 |
| Table article1-3. Mean and standard deviation of activity levels ($\mu\text{Bq.Nm}^{-3}$) of ^7Be , ^{137}Cs and ^{210}Pb and the activity ratio in function of the air masses origin at the puy de Dôme (in black) and at Opme (in grey). | 116 |
| Table article1-4. Mean and standard deviation activity level (number of samples used) of ^{210}Pb , ^7Be and ^{137}Cs ($\mu\text{Bq.m}^{-3}$) at pdD and at Opme according to the season and the air mass origin. | 118 |
| Tableau III-6. Coefficients de corrélation des droites radionucléides = $a \times \text{inorganiques} + b$, au puy de Dôme. Les corrélations significatives sont représentées en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et les hautement significatives sont en bleues (plus de 99% de confiance). | 124 |
| Tableau III-7. Concentrations totales moyennes des différents composés mesurés aux Cézeaux (couche limite) et au puy de Dôme au mois d'octobre 2007. | 144 |
| Tableau III-8. Caractéristiques des régressions linéaires (de la forme Cézeaux ($\mu\text{g.m}^{-3}$) = $a.\text{pdD} (\mu\text{g.m}^{-3}) + b$) pour les composés submicroniques. Les coefficients R significatifs sont marqués en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et très significatifs en bleus (plus de 99% de confiance). | 146 |
| Table article3-1. Number of samples for each season in function of the air mass origin | 157 |
| Table article3-2. Summary of the composition of the marine aerosol. The compounds are given in mass fractions (%) and the weighted mass is in $\mu\text{g.m}^{-3}$. | 162 |
| Table article3-3. Summary of the composition of the marine modified aerosol. The compounds are given in mass fractions (%) and the weighted mass is in $\mu\text{g.m}^{-3}$. | 164 |
| Table article3-4. Summary of the composition of the continental aerosol. The compounds are given in mass fractions (%) and the weighted mass is in $\mu\text{g.m}^{-3}$. | 165 |
| Table article3-5. Summary of the composition of the Mediterranean aerosol. The compounds are given in mass fractions (%) and the weighted mass is in $\mu\text{g.m}^{-3}$. | 167 |
| Tableau III-9. Bilan en masse des échantillons recueillis à Porquerolles. La masse indéterminée (ind.) et la pesée sont données en $\mu\text{g.m}^{-3}$. | 174 |
| Tableau III-10. Fractions massiques moyennes des différents composés mesurés à Porquerolles (pour des masses d'air continentale, côtière et provenant de la Méditerranée) et au puy de Dôme pour les masses d'air I et Imod au printemps. La masse (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) des composés ioniques analysés est présentée dans la dernière colonne. | 174 |
| Tableau III-11. Niveaux d'activité moyens et écart type ($\mu\text{Bq.m}^{-3}$) au puy de Dôme (en noir) et à Opme (en gris) en fonction de l'origine des masses d'air. | 175 |
| Tableau III-12. Coefficients de corrélation entre les radionucléides et les composés ioniques et carbonés mesurés au puy de Dôme. Les coefficients R significatifs sont marqués en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et très significatifs en bleus (plus de 99% de confiance). | 176 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau IV-1. Concentrations moyennes et écarts types ($\mu\text{g.L}^{-1}$) de l'eau liquide nuageuse au puy de Dôme prélevées avec l'impacteur haut volume (9 échantillons) et le collecteur actif (15 échantillons). | 180 |
| Tableau IV-2. Moyenne et écart type des niveaux d'activité (mBq.L^{-1}) mesurés dans les gouttes de nuage (puy de Dôme). | 182 |
| Tableau IV-3. Moyenne et écart type du LWC et des taux d'incorporation mesurés au puy de Dôme pour les différents composés ioniques. | 183 |
| Tableau IV-4. Taux d'incorporation du ^7Be , du ^{210}Pb et du ^{137}Cs au puy de Dôme. | 184 |
| Tableau V-1. Nombre de valeurs utilisées (1 ^{ère} ligne), moyenne et écart type des concentrations des composés ioniques (en $\mu\text{g.L}^{-1}$ et en $\mu\text{mol.L}^{-1}$) mesurés dans l'eau de pluie. | 190 |
| Tableau V-2. Coefficient de corrélation pour les droites $y = f(x)$. Les coefficients R significatifs sont marqués en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et très significatifs en bleus (plus de 99% de confiance). | 192 |
| Tableau V-3. Coefficient de corrélation entre les différents composés mesurés dans la pluie aux Cézeaux. Les coefficients R significatifs sont marqués en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et très significatifs en bleu (plus de 99% de confiance). | 195 |
| Tableau V-4. Rapport des concentrations dans l'eau de nuage sur l'eau de pluie. | 197 |
| Tableau V-5. Niveaux d'activité moyens (mBq.L^{-1}) mesurés dans les gouttelettes de nuage (puy de Dôme), les gouttes de pluie (Cézeaux) et le rapport nuage/pluie. | 198 |
| Tableau V-6. Coefficients de corrélation des droites représentant les niveaux d'activité en fonction de la quantité d'eau précipitée (en L). Les niveaux d'activité sont donnés en mBq.L^{-1} et en quantités déposées (en mBq.m^{-2}) sur une base événementielle et mensuelle. Les coefficients R significatifs sont marqués en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et très significatifs en bleus (plus de 99% de confiance). | 199 |
| Tableau V-7. Coefficients associés à l'équation d'Ishikawa et al. (1995) pour nos données. | 202 |
| Tableau V-8. Moyenne et écart type de la composition de la pluie en fonction de l'origine de la masse d'air. Les concentrations sont données en $\mu\text{g.L}^{-1}$. | 204 |
| Tableau V-9. Moyenne et écart type des niveaux d'activité mesurés dans l'eau de pluie. Les niveaux d'activité sont donnés en mBq.L^{-1} , le nombre de valeurs est donné entre parenthèses. | 206 |
| Tableau V-10. Coefficients de corrélation entre les radionucléides et les composés ioniques mesurés dans l'eau de pluie aux Cézeaux. Les coefficients R significatifs sont marqués en rouge (entre 95 et 99% de confiance) et très significatifs en bleus (plus de 99% de confiance). | 207 |
| Tableau V-11. Moyenne et écart type (variabilité par rapport à la moyenne) des rapports de lessivage moyens calculés avec la concentration de l'aérosol au puy de Dôme et aux Cézeaux pour la période mars-juin 2007. | 209 |
| Tableau V-12. Valeurs moyennes et écart types (variabilité par rapport à la moyenne) des rapports de lessivage pour les différents radionucléides au puy de Dôme et à Opme. Le nombre de valeurs utilisées est également représenté. | 210 |
| Tableau V-13. Valeurs moyennes et écarts types (variabilité par rapport à la moyenne) du rapport de lessivage en fonction du type de masse d'air au puy de Dôme et aux Cézeaux, le rapport de lessivage moyen est calculé sur la dernière ligne du tableau. | 212 |
| Tableau V-14. Valeurs moyennes et écarts types du rapport de lessivage en fonction du type de masse d'air au puy de Dôme et à Opme. Le nombre de valeurs et la variabilité par rapport à la moyenne sont entre parenthèses. | 213 |
| Tableau V-15. Coefficients de corrélation entre les rapports de lessivages des composés ioniques (calculés au puy de Dôme et aux Cézeaux) et le diamètre moyen des gouttes de pluie, les coefficients significatifs statistiquement (entre 95 et 99% de confiance) sont représentés en rouge. | 214 |
| Tableau V-16. Coefficients de corrélation des droites entre les rapports de lessivage (au puy de Dôme et à Opme) et le diamètre des gouttes de pluie. | 215 |
| Tableau V-17. Coefficients de corrélation entre les rapports de lessivages des composés ioniques (calculés au puy de Dôme et aux Cézeaux) et le taux moyen de précipitation. | 216 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau V-18. Coefficients de corrélation entre les rapports de lessivage et le taux de précipitation. | 216 |
| Tableau V-19. Rapports de lessivage moyen et écart type associé calculé en tenant compte de la hauteur de la couche limite. | 218 |

Liste des acronymes

Liste des acronymes

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AASQA : Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air
BC : "Black Carbon"
BDQA : Banque de Données sur la Qualité de l'Air
CCN : "Cloud Condensation Nuclei"
CI : Chromatographie Ionique
CPC : "Condensation Particle Counter"
CSU : "Colorado State University"
DPM : "Dust Production Model"
EC : "Elemental Carbon"
ECMWF : "European Center Medium Range Weather Forecasting"
EUSAAR : "EUropean Supersites for Atmospheric Aerosol Research"
FDMS : "Filter Dynamics Measurement System"
FID : "Flame Ionization Detector"
GEIA : "Global Emissions Inventory Activity"
HPLC-MS: "High Liquid Performance Chromatography – Mass Spectrometry"
IA : Impacteur à brouillard Actif
IC : "Inorganic Carbon"
IPCC : "Intergovernmental Panel on Climate Change"
IRSN : Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire
JRC : "Joint Research Center"
LaMP : Laboratoire de Météorologie Physique
LGGE : Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement
LISA : Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
LMRE : Laboratoire de Mesure de la Radioactivité et de l'Environnement
LPI : "Low Pressure Impactor"
LPMM : Laboratoire de Photochimie Macromoléculaire et Moléculaire
LSM : Laboratoire Souterrain de Modane
LWC : "Liquid Water Content"
MRC : "Mission Research Corporation"
MSA : Acide MéthaneSulfonique

Liste des acronymes

OC : “Organic Carbon”

pdD : puy de Dôme

PM : “Particulate Matter”

POVA : POLLution des Vallées Alpines

RAMS : “Regional Atmospheric Modeling System”

RH : “Relative Humidity”

RND : radionucléides

SIA : “Secondary Inorganic Carbon”

SOA : “Secondary Organic Carbon”

TC : “Total Carbon”

TEOM : “Tapered Element Oscillation Microbalance”

TIC : “Total Ionic Content”

TOC : “Total Organic Carbon analyser”

VOC : “Volatile Organic Carbon”

WSOC : “Water Soluble Organic Carbon”

WISOC : “Water InSoluble Organic Carbon”

Annexe A : Etude de cas pollué

Annexe A : Contribution des apports longue distance/locaux au niveau de la pollution particulaire : étude de cas

A.1 Introduction

Nous avons rassemblé, dans le début de ce travail, plusieurs éléments nous permettant d'affirmer que la contribution des apports régionaux/grande échelle au niveau de pollution locale (comme il a été mesuré sur un site comme les Cézeaux) était significative, voire prépondérante. Toutefois, l'observation seule de la composition chimique de l'aérosol en deux points donnés (un point de fond et un point peri-urbain) ne nous permet pas de quantifier cet apport non local à la pollution, car d'autres paramètres, tel que l'évolution de la hauteur de la couche limite, interviennent dans ce calcul. Pour mieux comprendre et évaluer les fractions régionale/locale de l'aérosol échantillonné en un lieu, la modélisation est un outil indispensable.

Nous allons, dans le chapitre suivant, utiliser l'outil modélisation méso-échelle sur un cas d'étude pour lequel nous avons pu rassembler une grande quantité de données. Une étude intensive a été organisée conjointement par l'IRSN et le LaMP sur les sites des Cézeaux, d'Opme et du puy de Dôme, du 13 mars au 20 mars 2007, période pendant laquelle le dispositif expérimental déployé sur les trois sites a été maximum et la résolution temporelle la plus fine possible.

A.2 Description du modèle

Le modèle RAMS (« Regional Atmospheric Modeling System ») est un modèle 3D, toutes les variables dépendent à la fois du temps, de l'altitude, de la latitude et de la longitude ; la contrainte majeure de ce type de modèle étant les moyens de calcul disponible. Le modèle RAMS est un code numérique extrêmement polyvalent issu de la collaboration de l'université d'état du Colorado (CSU, Colorado State University) et de la division Aster du laboratoire MRC (Mission Research Corporation). Ce modèle est le résultat du couplage de trois modules développés séparément dans les années 70-80 : un modèle non-hydrostatique de

nuage (Tripoli and Cotton, 1982) et deux modèles méso-échelle hydrostatiques (Mahrer and Pielke, 1977; Tremback et al., 1985). Le modèle RAMS, librement mis à la disposition de la communauté scientifique (<http://www.atmet.com>), permet à la fois de modéliser et de prévoir les phénomènes atmosphériques. Dans le domaine de la recherche, le modèle RAMS a déjà été utilisé pour étudier de nombreux phénomènes : les brises de mer et de lac (Eastman et al., 1995), les mécanismes des précipitations lors de mousson sur le Kenya (Mukabana and Pielke, 1996) ou lors d'orages de pré-mousson à Calcutta (Mukhopadhyay, 2004), la physique des nuages (Heckman and Cotton, 1993), la pollution régionale (Lyons et al., 1995; Millán et al., 1997), l'interaction nuage/rayonnement (Duda et al., 1996). Il a également été utilisé dans des études climatologiques (Liston and Pielke, 2001). Même si, comme le démontrent ces études, le modèle RAMS est, le plus souvent, utilisé pour étudier les phénomènes à méso-échelle ou à l'échelle inférieure, il peut également être utilisé comme un modèle global pour simuler des systèmes grande échelle. La version de RAMS utilisée dans cette étude est la version parallélisée 4.3.0. L'atout majeur de la parallélisation est une réduction des temps de calcul importante pour l'utilisateur. Les détails (équations générales, paramétrisation, maillage...) du modèle RAMS et de son utilisation sont décrits par Bouet, 2007.

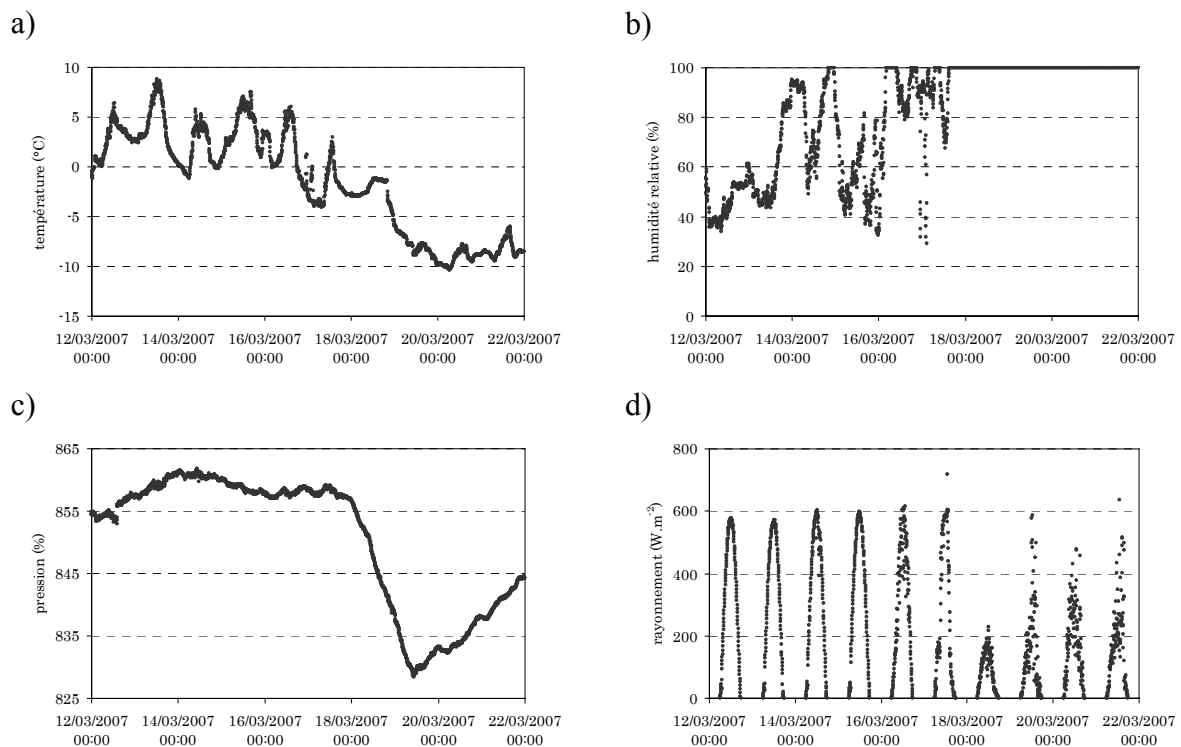
Le modèle RAMS permet de calculer différents paramètres comme le vent, la température, l'humidité (les nuages). Il est possible de simuler le transport des polluants lorsqu'il est couplé à un cadastre d'émission. Une modélisation typique se fait sur une surface de base de $500 \times 500 \text{ km}^2$ et sur une épaisseur atmosphérique de l'ordre de 15 à 22 km, même si seule la troposphère nous intéresse dans ce cas. Il est possible de travailler avec un système de grilles imbriquées, de dimensions plus petites, pour améliorer la précision. L'initialisation du modèle nécessite des données météorologiques (Reading, demandées au centre européen (ECMWF : « European Centre for Medium Range Weather Forecasts »)), des fichiers d'initialisation et de forçage.

A.3 Contexte météorologique de l'étude

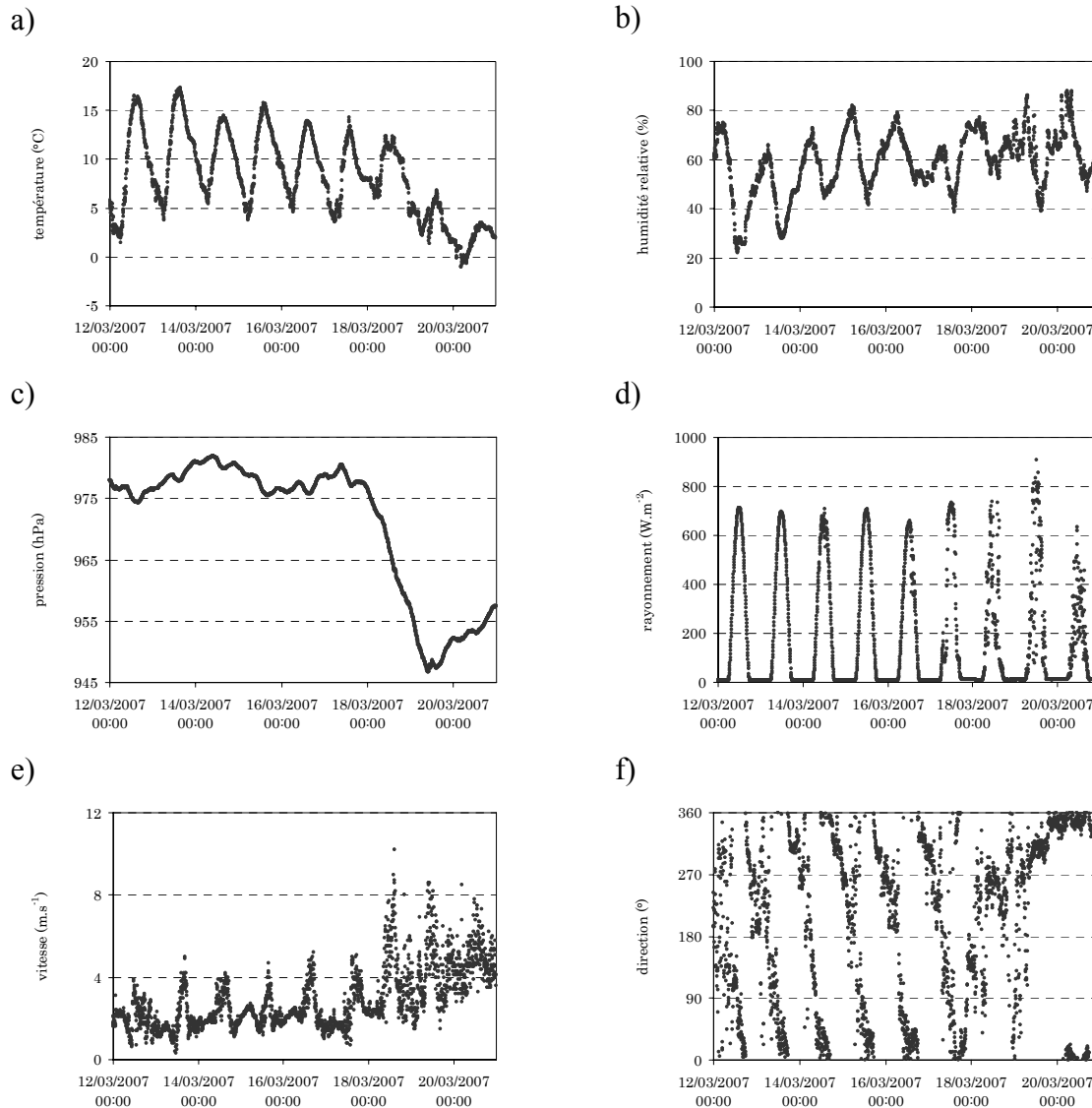
Les paramètres météorologiques ont été enregistrés au puy de Dôme et aux Cézeaux. Cela permet de connaître la situation de façon locale. Des modélisations « grande échelle » ont été réalisées afin de caractériser la situation d'une façon plus globale.

A.3.1 Paramètres météorologiques enregistrés

Les données météorologiques enregistrées à la station du puy de Dôme et aux Cézeaux entre le 11 et le 21 mars 2007 montrent une succession de situations que l'on peut décrire brièvement (voir figures A-1 et figures A-2). Du 11 au 18 mars, les températures sont stables, avec des maxima dépassant 5°C au puy de Dôme et 16°C aux Cézeaux. L'humidité atmosphérique augmente tandis que la pression atmosphérique se maintient au dessus de 855 hPa au pdD et 975 hPa aux Cézeaux. Le vent est faible aux Cézeaux (vitesse comprise entre 1 et 5 m.s⁻¹) et de direction variable. Le rayonnement solaire est élevé (maximum de 600 W.m⁻² au pdD et 700 W.m⁻² aux Cézeaux), les enregistrements montrent l'absence de nuages pendant cette période. Nous notons un changement à partir du 18 mars : diminution de la température (jusqu'à des valeurs négatives (-10°C)), de la pression atmosphérique, du rayonnement solaire ; augmentation de l'humidité relative et de la vitesse du vent aux Cézeaux (vitesse supérieure à 5 m.s⁻¹) avec une direction Nord-Ouest.



Figures A-1. Paramètres météorologiques mesurés au puy de Dôme : température (a), humidité relative (b), pression (c), rayonnement visible (d).



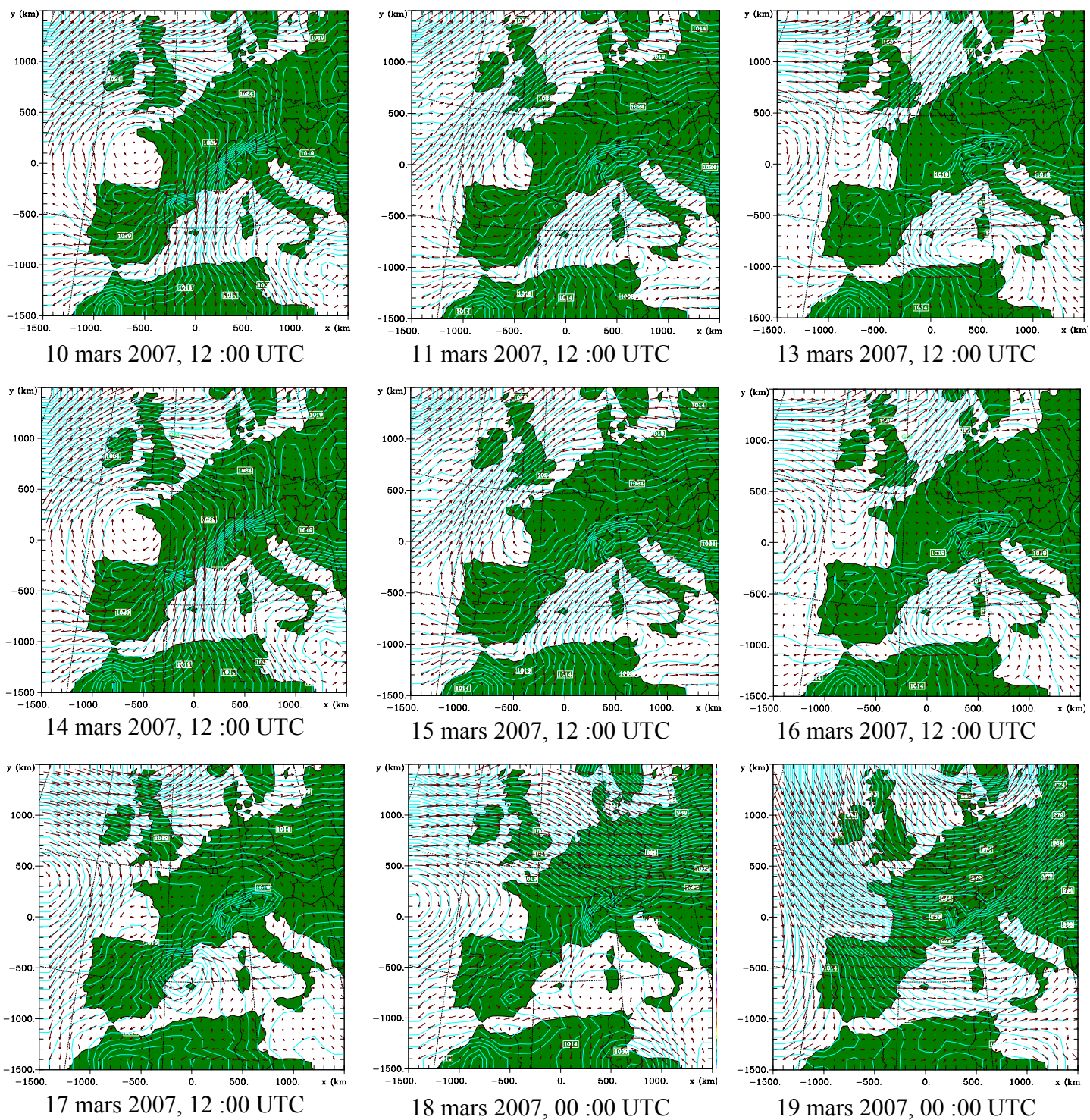
Figures A-2. Paramètres météorologiques mesurés aux Cézéaux : température (a), humidité relative (b), pression (c), rayonnement solaire (d), vitesse (e) et direction (f) de vent.

Nous avons constaté que le changement des conditions climatiques à partir du 17 mars 2007 était accompagné de pluies importantes (3 mm) avec un taux de précipitation élevé.

A.3.2 Situation météorologique de l'Europe

Les paramètres météorologiques ont été calculés pour le mois de mars 2007. Nous n'utiliserons que la période 10-20 mars 2007 car c'est la période qui nous intéresse au vu de la campagne intensive. Calculer les paramètres météorologiques pour la dizaine de jours qui précèdent la campagne de mesures présente un autre intérêt : celui de stabiliser le modèle. Les champs de pression et de vent de surface calculés sont présentés sur les figures A-3.

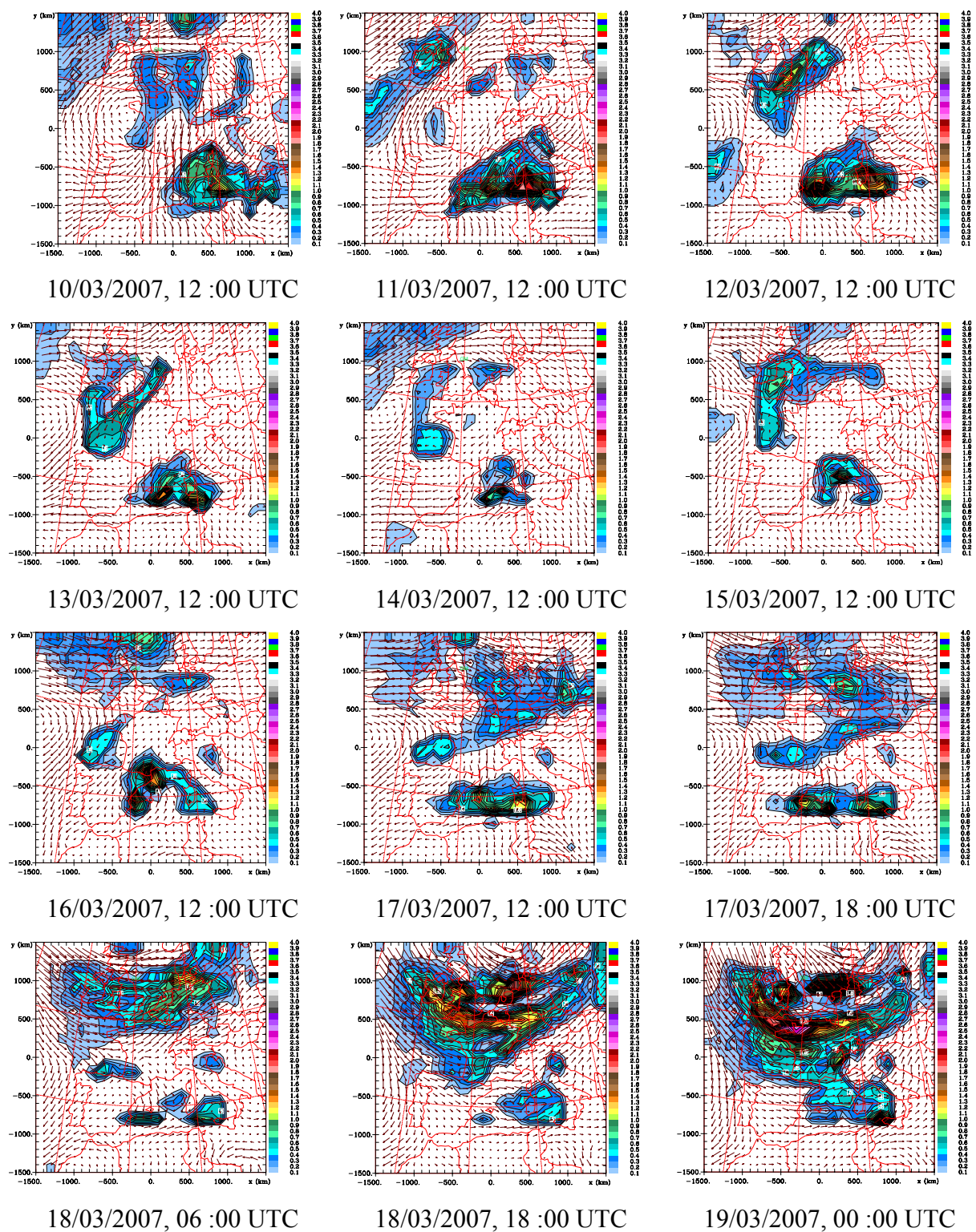
Annexe A – Etude de cas pollué



Figures A-3. Pression (lignes bleues) et vent de surface (flèches roses) du 10 au 19 mars 2007 sur la grille 3000 km x 3000 km.

Nous pouvons constater la présence d'un anticyclone sur la majeure partie de la France du 10 au 16 mars. A partir du 17 mars, l'affaiblissement des pressions amène un flux d'ouest et ce, jusqu'à la fin de la période modélisée.

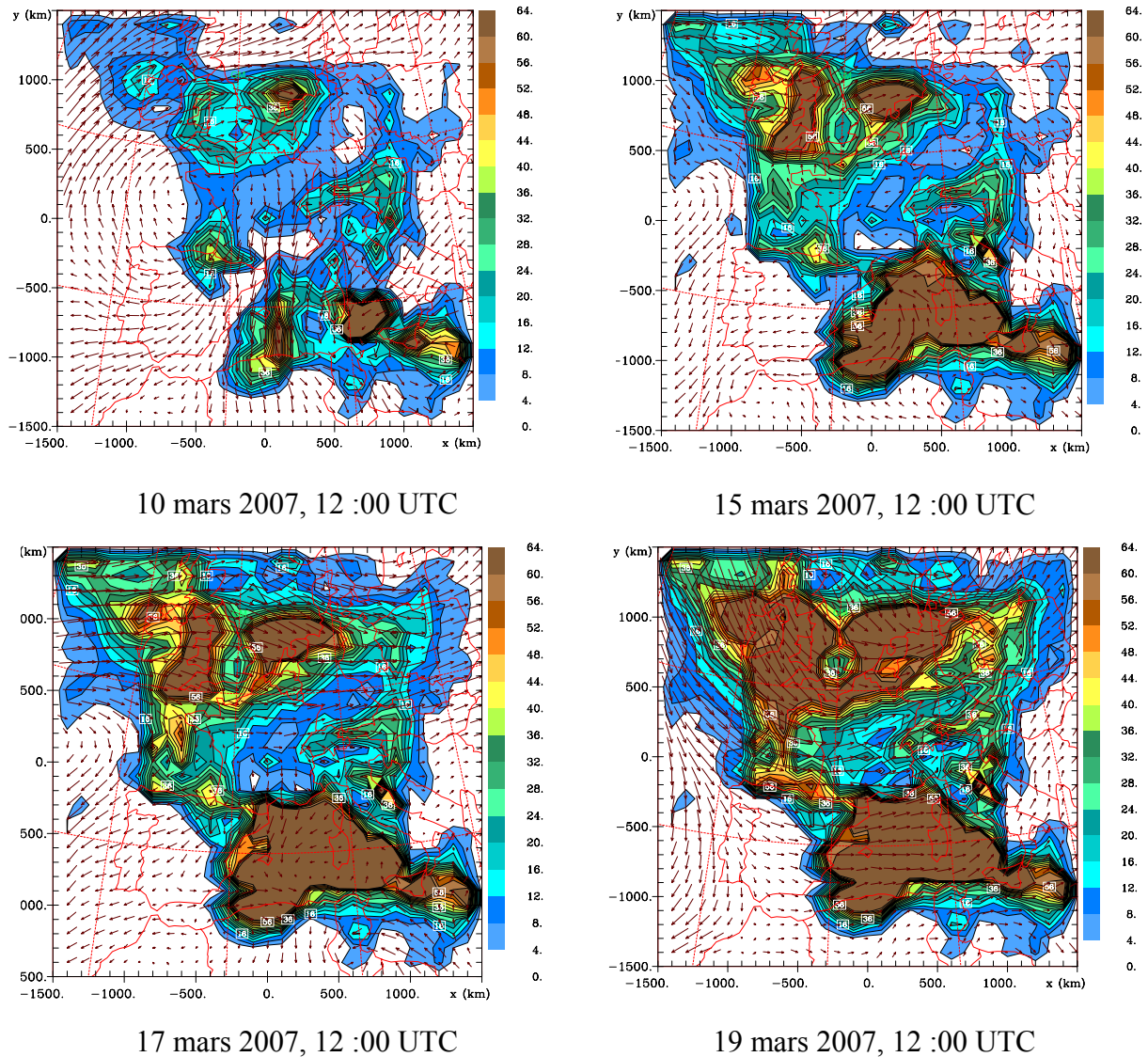
Les figures A-4 présentent le couvert nuageux simulé du 10 au 19 mars 2007.



Figures A-4. Couvert nuageux, quantité d'eau ramenée au sol (en mm).

Annexe A – Etude de cas pollué

Ces résultats montrent un faible couvert nuageux du 10 au 16 mars, ce qui est en accord avec le rayonnement mesuré au puy de Dôme (figure A-1.d) et aux Cézeaux (figure A-2.d). Le couvert nuageux a augmenté à partir du 17 mars (figures A-4. i), j), k) et l)), ce qui laisse envisager une augmentation des précipitations. Ce constat est en accord avec la simulation du cumul des pluies (figures A-5).



Figures A-5. Cumuls de pluie (en mm.m^{-2}) simulés du 10 au 19 mars 2007.

Ces différentes simulations de paramètres météorologiques nous amènent à un constat similaire à celui que nous avons fait au puy de Dôme et aux Cézeaux, à savoir une situation anticyclonique en Europe pour le début de la campagne. Les derniers jours sont caractérisés par une perturbation d'ouest accompagnée de précipitations.

Nous allons à présent, à l'aide de modélisations multi-échelles, rechercher quelle était l'origine des particules détectées au cours de cette campagne intensive. Nous allons, en particulier, nous intéresser aux poussières minérales et aux composés anthropiques.

A.4 Données expérimentales

A.4.1 Nombre de particules

Un compteur de particules a été installé aux Cézeaux entre le 11 mars et le 21 mars 2007. Les données recueillies sont présentées sur la figure A-6.

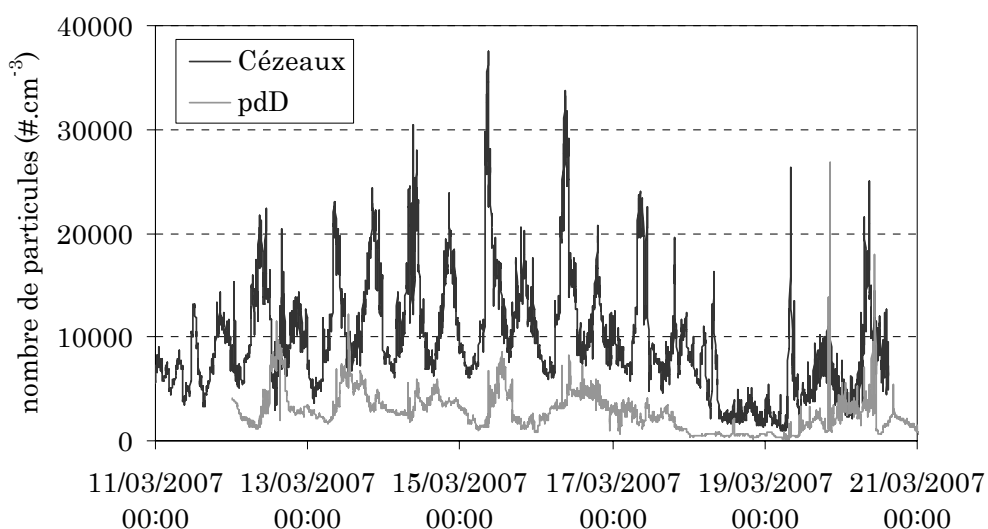


Figure A-6. Nombre de particules aux Cézeaux (en gris foncé) et au puy de Dôme (gris clair) entre le 11 et le 21 mars 2007.

Le nombre de particules est compris entre 900 et 37 500 $\#.cm^{-3}$ aux Cézeaux et entre 180 et 26 760 $\#.cm^{-3}$ au puy de Dôme. Ce sont des valeurs particulièrement élevées, le nombre de particules d'un panache de pollution étant d'environ 5000 $\#.cm^{-3}$ au puy de Dôme (Venzac, 2008b). Nous pouvons observer une variabilité journalière aux Cézeaux, avec deux maxima (le premier vers 10h et le deuxième vers 22h) et deux minima (le premier vers 16h et le deuxième vers 5h). Cette variabilité est due à la variabilité des sources au cours de la journée, principalement déterminées par les pics de circulation routière le matin et le soir. Au puy de Dôme, la variation journalière ne montre qu'un maximum, qui apparaît en milieu d'après-midi lorsque la couche limite a pleinement atteint le sommet du puy de Dôme. A

partir du 18 mars, les concentrations et leur variation journalière montrent un changement dû à la présence de pluie.

A.4.2 Gravimétrie

Un TEOM-FDMS était installé à Opme durant toute la campagne. Les données sont présentées sur la figure A-7.

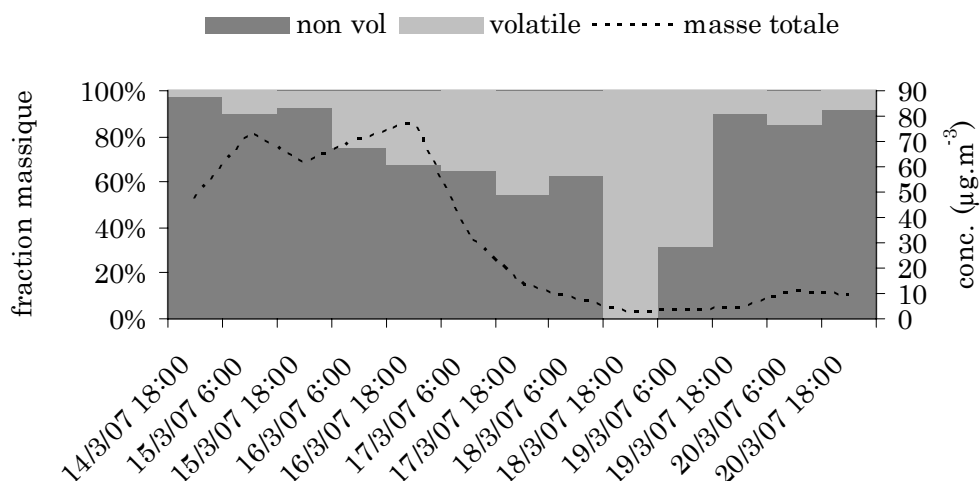
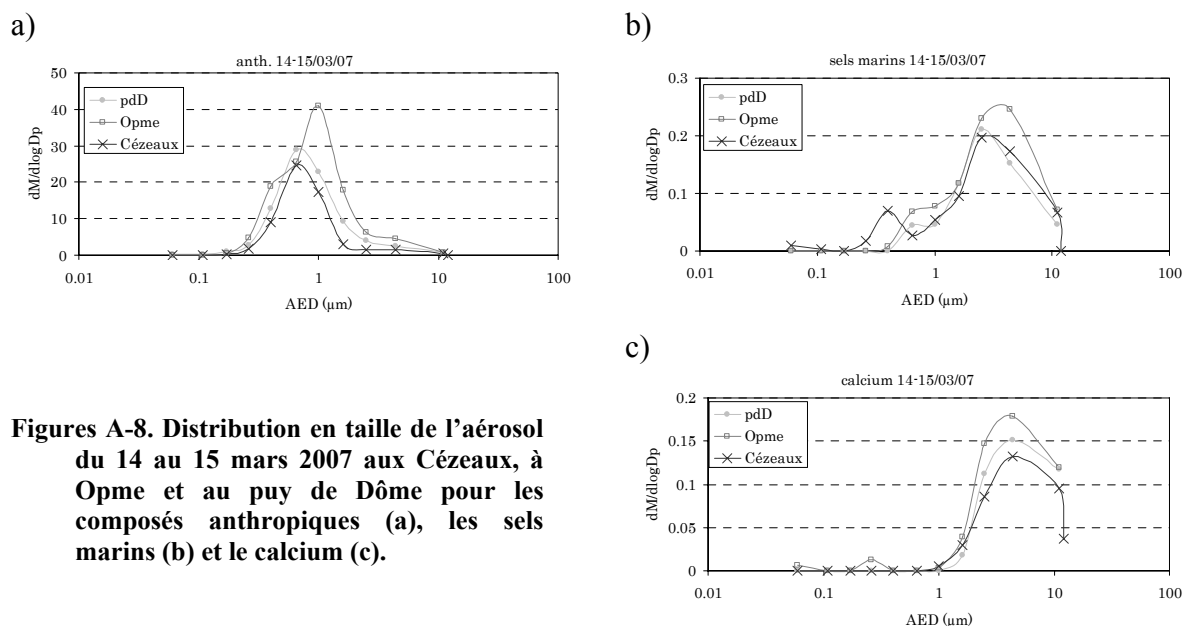


Figure A-7. données TEOM (valeurs moyennes toutes les 12 heures) à Opme du 13 au 20 mars 2007. Les histogrammes représentent les fractions volatile et non volatile (axe de gauche) et la masse totale est représentée par la courbe pointillée (axe de droite).

Nous observons une période avec une masse importante des particules d'aérosol ($75 \pm 15 \mu\text{g.m}^{-3}$) jusqu'au 16 mars 2007, suivie d'une période avec des plus faibles concentrations ($12 \pm 11 \mu\text{g.m}^{-3}$). Les concentrations observées pendant la première période sont équivalentes à celles relevées dans le centre des villes, ce qui est surprenant compte tenu de la situation rurale du site. Nous pouvons également constater l'importance de la fraction non volatile au début et à la fin de la campagne (14-15 mars et 19-20 mars) tandis que la fraction volatile augmente au milieu de la campagne intensive.

A.4.3 Composition chimique

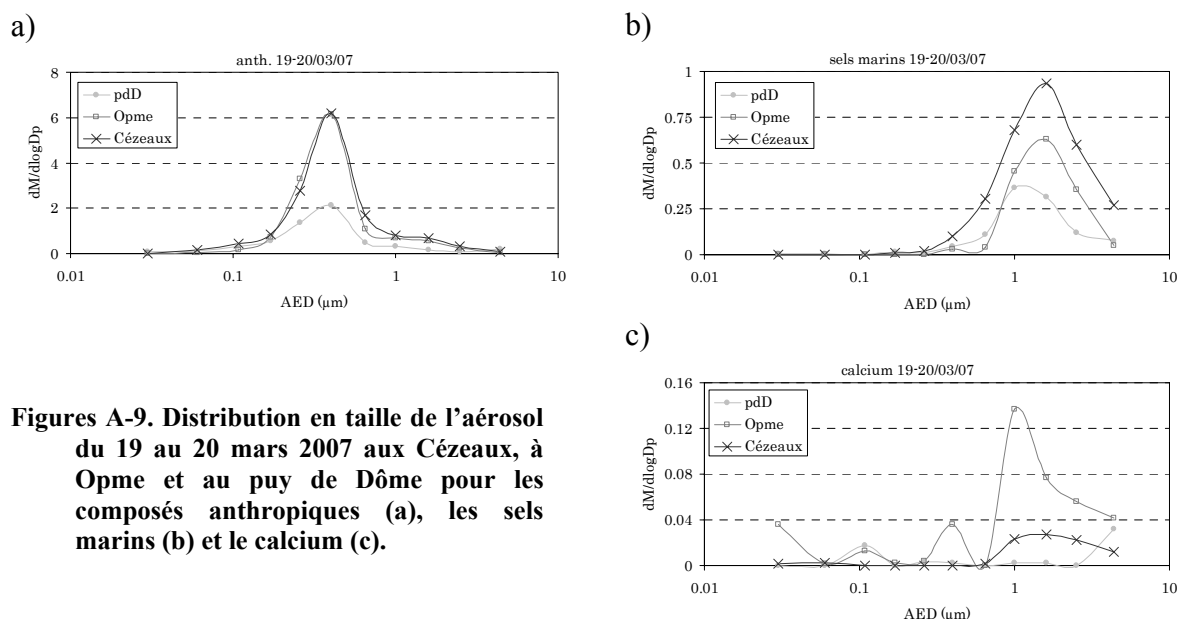
Un impacteur en cascade a été installé sur chaque site pendant la durée de la campagne. Les supports d'impaction ont été analysés en chromatographie ionique. Les résultats obtenus du 14 au 15 mars 2007 sont présentés sur les figures A-8.



Figures A-8. Distribution en taille de l'aérosol du 14 au 15 mars 2007 aux Cézeaux, à Opme et au puy de Dôme pour les composés anthropiques (a), les sels marins (b) et le calcium (c).

Nous pouvons constater qu'au début de la campagne, l'aérosol est semblable sur les 3 sites de mesures, cela indique que la couche limite atteignait le puy de Dôme et qu'elle était homogène entre les Cézeaux, Opme et le puy de Dôme. Les particules supermicroniques sont présentes en faibles concentrations (de l'ordre de $0.1 \mu\text{g.m}^{-3}$), ce qui n'est pas le cas des composés anthropiques avec une concentration d'environ $20 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Pendant la deuxième partie de la campagne intensive, nous avons constaté des différences concernant la distribution en taille et la concentration des particules. La distribution en taille des particules échantillonnées entre le 19 et le 20 mars 2007 est présentée sur les figures A-9.



Figures A-9. Distribution en taille de l'aérosol du 19 au 20 mars 2007 aux Cézeaux, à Opme et au puy de Dôme pour les composés anthropiques (a), les sels marins (b) et le calcium (c).

Durant cette période, la composition de l'aérosol est différente sur les 3 sites. Les concentrations sont les plus faibles au puy de Dôme et maximum aux Cézeaux. Pour les composés anthropiques, la concentration est de $1.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ au puy de Dôme et de $2.6 \mu\text{g.m}^{-3}$ aux Cézeaux. Les sels marins ont des concentrations de $0.1 \mu\text{g.m}^{-3}$ au puy de Dôme et de $0.3 \mu\text{g.m}^{-3}$ aux Cézeaux. Le site d'Opme est équivalent aux Cézeaux pour la concentration des composés anthropiques et intermédiaires pour la concentration des sels marins. Dans le cas du calcium, les concentrations sont faibles, proches de la limite de détection, ce qui peut expliquer qu'il n'y ait pas de distribution en taille clairement définie.

A.5 Modélisation

A.5.1 Modélisation des particules désertiques

Nous nous intéressons à la présence des poussières minérales car il a été démontré que ces particules affectent la France (Moulin et al., 1998) et elles ont été avancées comme responsables de cet épisode de fortes concentrations massiques de particules. Les particules minérales ne sont pas mesurées directement sur les supports d'impaction, et ne seraient détectables que par l'intermédiaire de traceurs tels que le Ca^{2+} , présent en faible quantité dans nos échantillons. Nous voulons donc tout d'abord exclure la possibilité d'un événement saharien.

A.5.1.1 Description

Les particules désertiques observées en France sont d'origine éolienne, c'est-à-dire produites par l'action du vent sur les sols désertiques. La modélisation des émissions d'aérosols désertiques par le vent requiert une bonne connaissance des surfaces concernées et une bonne détermination des vents de surface. Les émissions de particules désertiques ont lieu lorsque les vents de surface dépassent une valeur seuil. Cette « vitesse-seuil » représente la vitesse du vent à 10 m au-dessus du sol et peut varier de 6 à 20 m.s^{-1} suivant la zone étudiée. Il existe différents modèles qui décrivent ce phénomène. Dans notre cas, nous avons utilisé le modèle de production éolienne de particules désertiques (désigné par le terme « DPM » dans la suite), mis au point au LISA ([Marticorena, 1995](#) ; [Marticorena et al., 1997](#)). La figure A-10 représente les vitesses seuil utilisées dans le modèle.

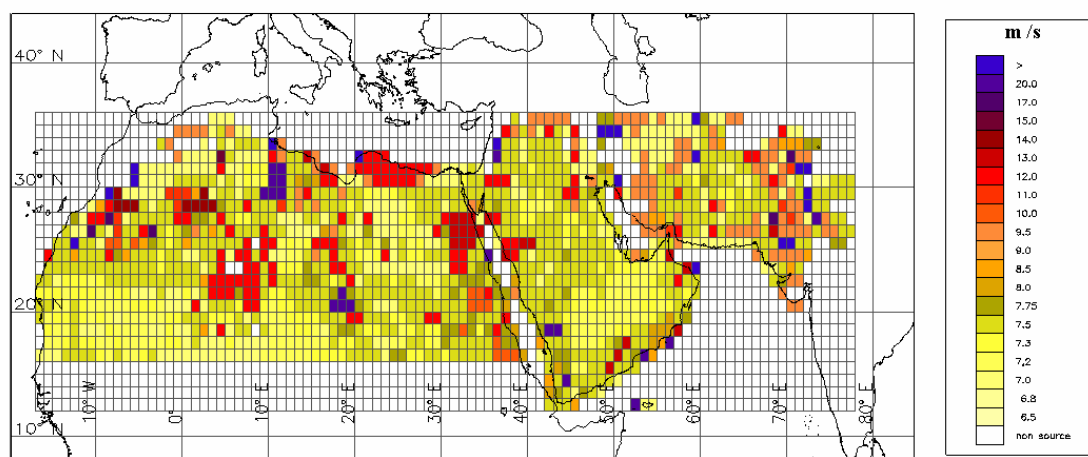


Figure A-10. Vitesse seuil de mobilisation des poussières désertiques, définie à 10 m au-dessus du sol (d'après [Marticorena, 1995](#) et [Marticorena et al., 1997](#)).

Cette cartographie a été étayée par des observations satellitaires telles que METEOSAT et AI-TOMS. Afin de disposer de la couverture spatio-temporelle continue requise par le DPM pour les vents à 10 m au-dessus du sol, nous utilisons les vents issus d'un modèle mésométéorologique, RAMS, lequel transporte ensuite les aérosols émis. Le couplage RAMS/DPM a été décrit par [Cautenet et al. \(2000\)](#) et [Bouet et al. \(2007\)](#). A chaque pas de temps et en chaque point de la grille, le DPM estime une masse de particules désertiques. Cette masse est ensuite distribuée spectralement sur 20 canaux, lesquels ont des diamètres de 0.2 à 26 μm . La masse attribuée à chacune des classes est alors injectée dans les premières couches du modèle, c'est-à-dire qu'elle vient incrémenter le rapport de mélange des couches

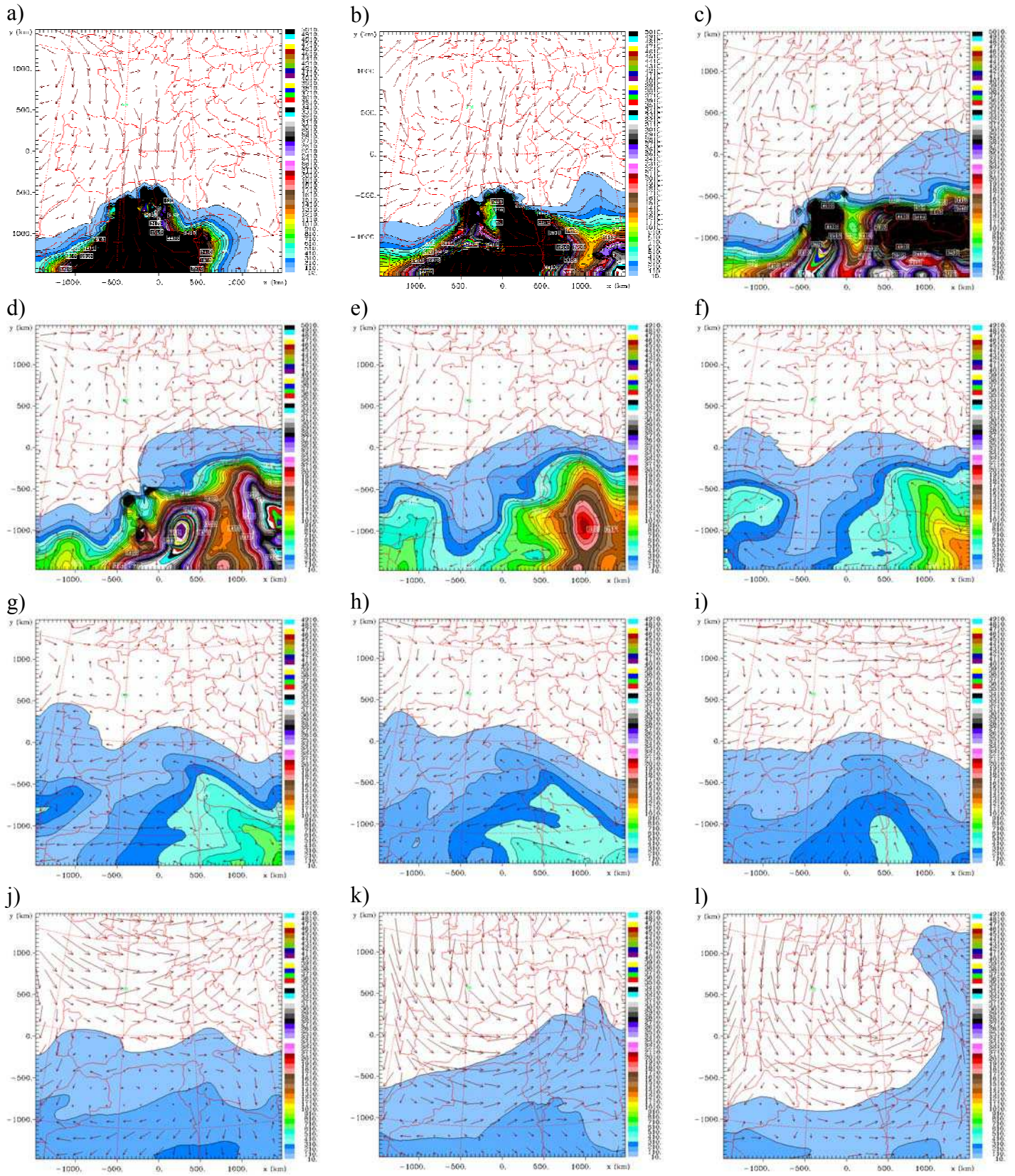
concernées. Le modèle RAMS prend en charge l'advection et la diffusion des diverses classes de particules, considérées comme des traceurs.

A.5.1.2 Résultats

Nous avons utilisé une grille qui s'étend de 26°N à 52°N et de 15°W à 20°E, avec une maille de 50 km. Nous avons 30 niveaux pour décrire la colonne atmosphérique dont 10 dans le premier kilomètre au-dessus de la surface afin d'assurer une bonne description des transports et échanges dans la couche limite. Le sommet de l'atmosphère se trouve à 22 km. Les figures A-11 présentent la charge en particules désertiques présentes dans la colonne.

Nous observons d'importantes émissions de particules désertiques (figures A-11.a, b, c et d). Toutefois, elles n'atteignent pas la France, en accord avec la modélisation des champs de vent (figures A-3). Seuls les bassins central et oriental de la Méditerranée ont une concentration particulaire importante. Aucun panache significatif ne semble atteindre la France.

Annexe A – Etude de cas pollué



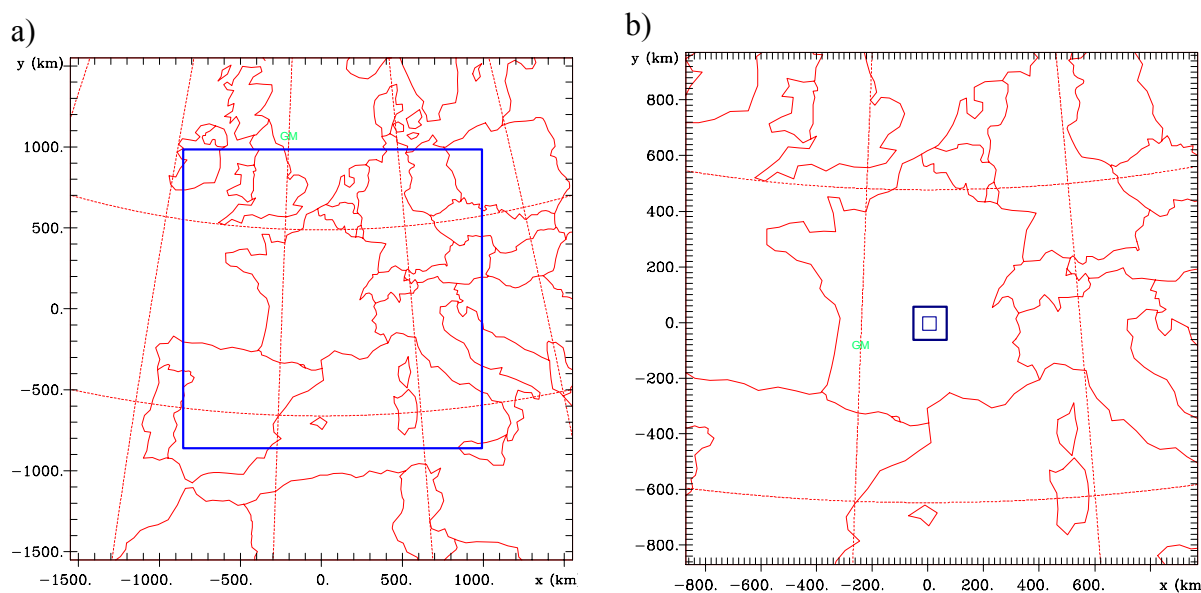
Figures A-11. Charge en particules désertiques dans la colonne atmosphérique (en $\mu\text{g.m}^{-2}$) du 9 au 20 mars 2007.

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons conclure à l'absence de poussières désertiques en France du 10 au 20 mars 2007. Une simulation d'aérosols anthropiques nous permettra d'éventuellement conclure quant à la nature des particules présentes pendant ces semaines.

A.5.2 Modélisation des particules anthropiques

A.5.2.1 Description

Pour modéliser les aérosols anthropiques, nous avons utilisé le même principe que celui décrit dans la section A.5.1.1 en remplaçant le modèle DPM par un cadastre d'émission prescrit. Une autre différence réside dans le choix de la grille de simulation. La zone a été élargie et décalée vers le Nord afin de tenir compte des zones sources de particules anthropiques, différentes de celles des particules désertiques. De plus, nous avons utilisé un système de grilles imbriquées (Cotton et al., 2003) dans lequel la grille la plus fine (grille 4) est centrée sur l'agglomération clermontoise (figure A-12.b). La maille horizontale est de 1 km. Elle est incluse dans une grille (3) à maille horizontale de 5 km, laquelle se trouve elle-même dans une grille (2) de maille de 20 km. La plus grande grille (1) a une maille de 100 km. Le maillage vertical utilisé est le même que celui utilisé pour la simulation des particules désertiques.



Figures A-12. Représentation des 4 grilles utilisées dans les simulations de particules anthropiques. Les grilles 1 et 2 sont représentées en a) et les grilles 2, 3 et 4 en b).

Pour le choix du cadastre d'émission, nous avons testé deux inventaires. Le premier est le cadastre GEIA (Cooke and Wilson, 1996), qui prend en compte la masse de particules carbonées, représentant un marqueur de particules anthropiques. Le deuxième cadastre est un cadastre PM₁₀, issu de la base EMEP (<http://www.emep.int/>), qui a l'intérêt d'être plus récent et de décrire une plus grande partie des particules anthropiques. Ils ont tous deux des moyennes annuelles et des flux constants au cours de la journée. Au cours de tests, nous avons remarqué que le cadastre GEIA semblait sous-estimer davantage les concentrations particulières, nous avons donc choisi de travailler avec le cadastre EMEP (figure A-13).

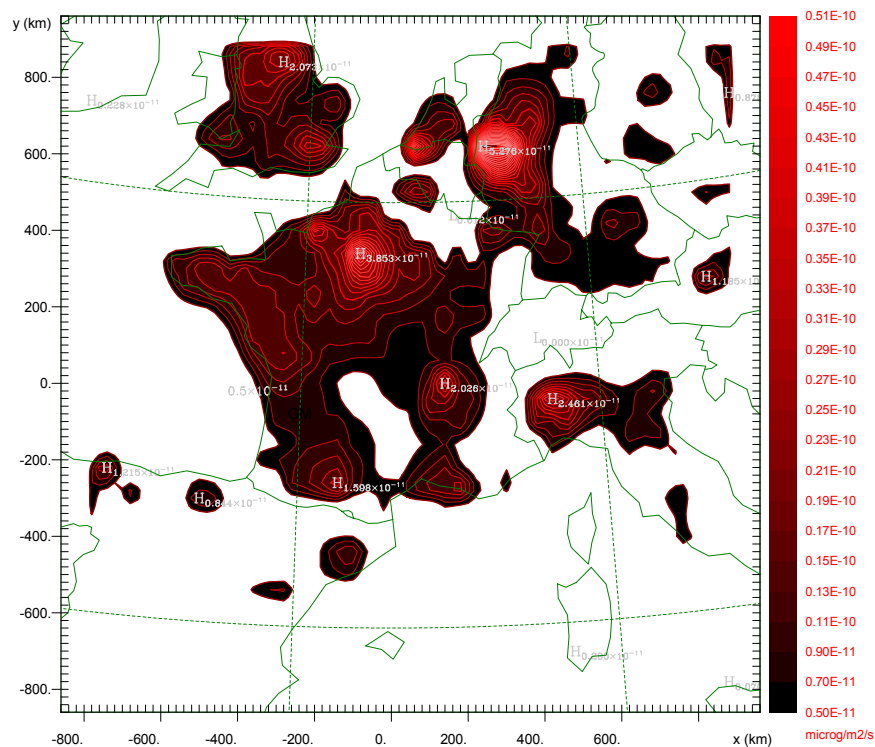


Figure A-13. Flux PM₁₀ EMEP en kg m⁻² s⁻¹

Le cadastre EMEP couvre l'Europe avec un maillage au $\frac{1}{2}$ degré. Nous affectons ce cadastre à chacune des grilles utilisées, en procédant à une projection polaire stéréographique d'échelle appropriée (le modèle RAMS travaille en coordonnées polaires mais présente une interface en grilles cartésiennes).

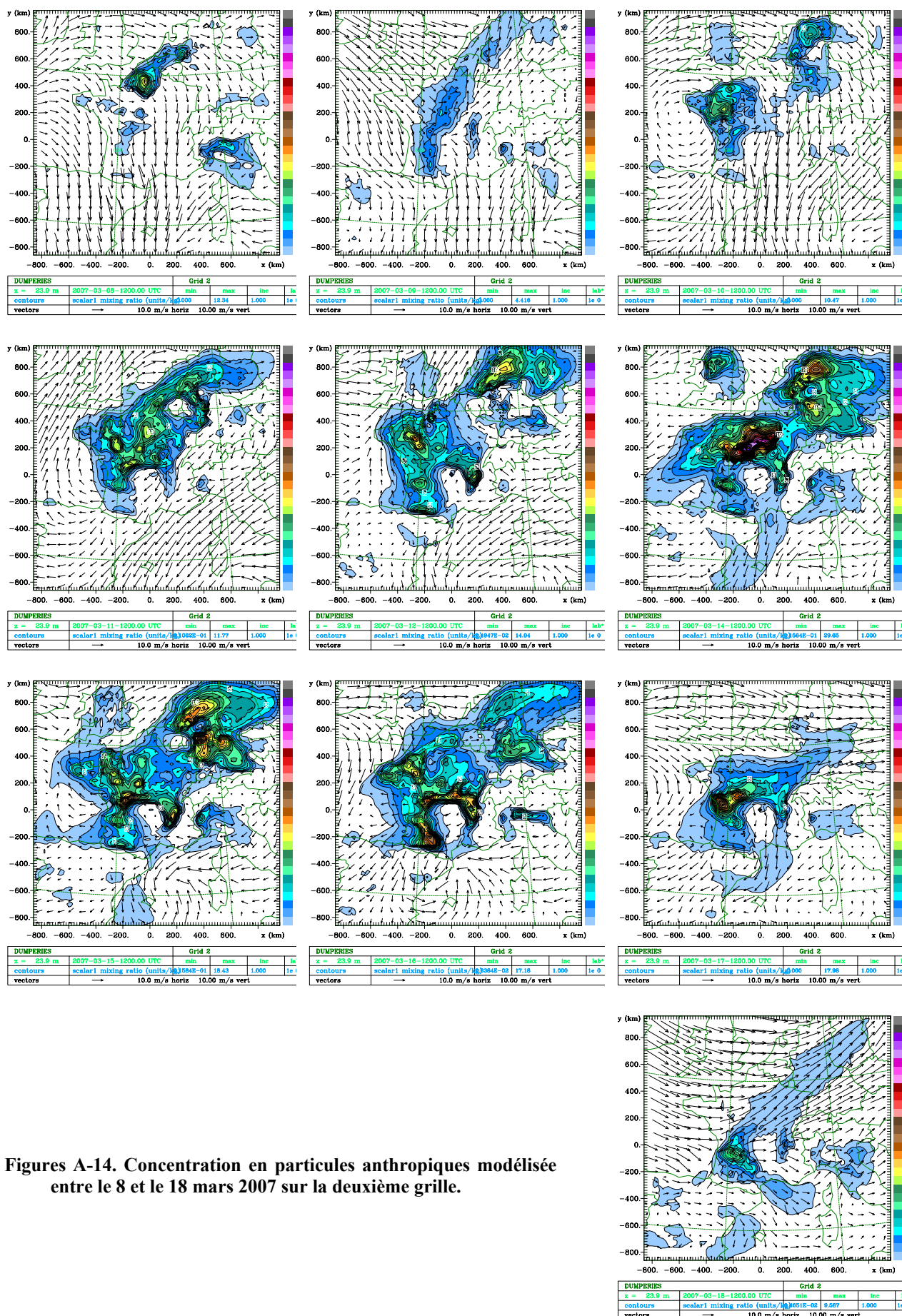
A.5.2.2 Résultats

Les PM₁₀ envisagés ici sont des éléments chimiquement stables, et qui, en particulier, ne sont pas susceptibles de s'évaporer ni de subir la condensation d'espèces gazeuses à leur

surface. Les runs partent du début mars, et un « spin-up » de plusieurs jours est mis en jeu pour permettre au modèle d'atteindre un équilibre. La figure A-14 représente les champs de concentrations en surface modélisés entre le 8 et le 18 mars 2007 pour la grille 2.

Dans l'ensemble, les panaches se répartissent de façon réaliste en fonction des zones d'émission et du vent. Nous observons un développement du panache de pollution du 8 mars jusqu'au 16 mars puis une diminution de celui-ci. Le panache prend forme le 10 mars, à proximité d'une zone ayant des vents faibles. Ensuite, il semble être scindé en deux parties : France et Allemagne et se développe majoritairement suivant la direction du vent. En regardant la structure du champ de vent, nous pouvons nous rendre compte, dans ce cas particulier, que les particules sont produites en France et que la France est peu influencée par les régions industrialisées du Nord de l'Europe.

Annexe A – Etude de cas pollué



Figures A-14. Concentration en particules anthropiques modelisée entre le 8 et le 18 mars 2007 sur la deuxième grille.

A.6 Comparaison avec les mesures

Dans un premier temps, nous avons comparé les résultats de la grille 2 avec les données des AASQA (Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air) en France afin de vérifier la validité des calculs à grande échelle. Afin de comparer les résultats obtenus sur une échelle nationale (grille 2), nous avons moyenné les résultats de 314 stations de mesures réparties sur toute la France. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure A-15.

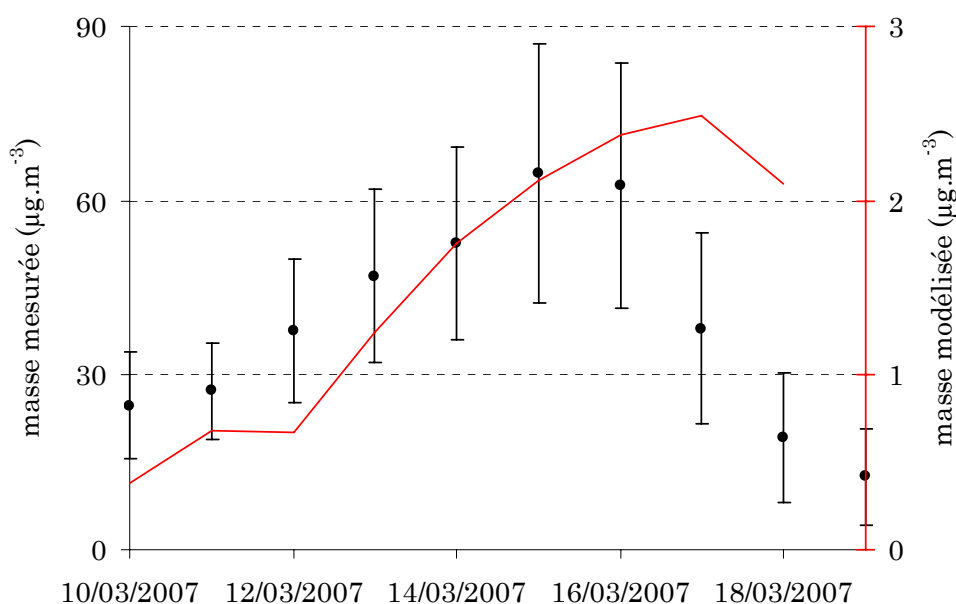


Figure A-15. Moyenne journalière des PM₁₀ mesurée par les AASQA en France et modélisée par RAMS sur la grille 2.

Nous constatons que le modèle reproduit assez bien la variabilité des concentrations à l'échelle du territoire français avec un décalage de 24 heures. Cependant, nous remarquons également que les concentrations modélisées sont environ 30 fois inférieures à celles mesurées par les réseaux de mesures. Cela est dû d'une part, au fait que la grille utilisée recouvre des zones d'émission nulle et d'autre part, le cadastre a été défini à partir d'émissions d'aérosols secondaires inorganiques (SIA) et de particules primaires, les aérosols organiques secondaires (SOA) ne sont pas inclus dans le cadastre.

Nous pouvons ensuite essayer d'améliorer l'adéquation modèle / mesures en appliquant le modèle à la grille exacte correspondant aux mesures effectuées au puy de Dôme et Opme/Cézeaux.

Les concentrations en particules anthropiques sont calculées toutes les 6 heures sur la grille 4 et sont représentées sur la figure A-16.

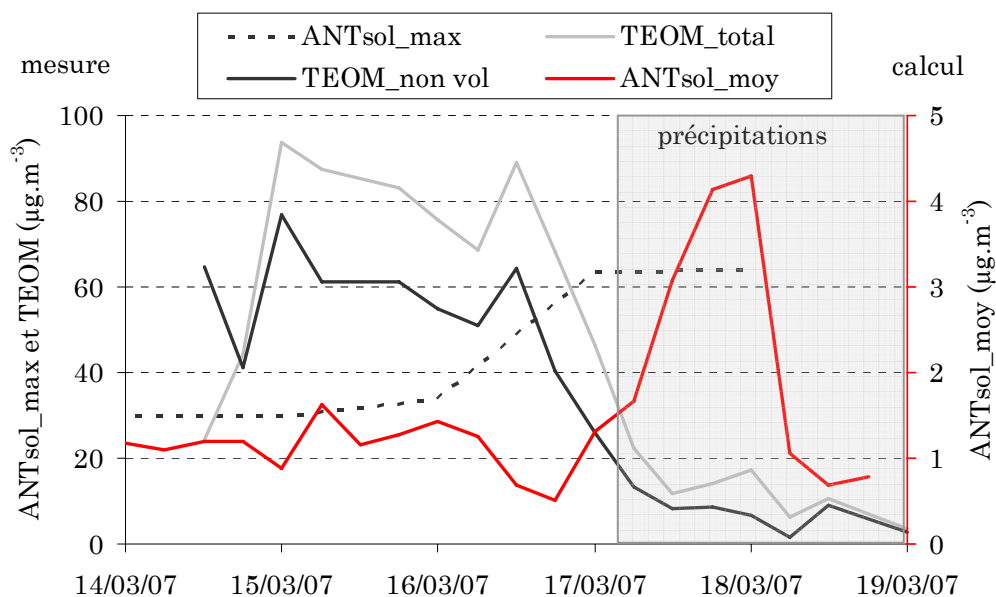


Figure A-16. Moyenne spatiale des concentrations en particules anthropiques modélisées toutes les 6 heures (axe de droite), concentrations maximales observées sur la grille 4 et masse (totale et non volatile) mesurée à Opme.

Là encore, nous observons des concentrations moyennes relativement faibles (courbe rouge), 45 fois plus faibles que celles mesurées. Nous remarquons également une augmentation des concentrations calculées à partir du 17 mars. Or, si le modèle est en mesure de prévoir les précipitations, il ne tient pas compte du rabattement des polluants pour le calcul des concentrations. Il pleuvait à Opme à partir du 17 mars, ce qui explique l'observation de la diminution des concentrations mesurées avec le TEOM mais pas sur les simulations.

La modélisation et les mesures sont relativement en bon accord en ce qui concerne l'évolution temporelle au niveau national. Nous avons observé des concentrations maximales du 14 au 16 mars aussi bien sur les mesures du nombre de particules et la concentration massique que sur les simulations de particules anthropiques. Les analyses chimiques et la modélisation confirment le fait que les fortes concentrations de particules observées pendant la campagne intensive sont principalement d'origine anthropique à l'échelle régionale/nationale, et non d'origine locale. De plus, lorsque nous avons considéré les données de l'ensemble du réseau français (en dehors des périodes de précipitations), nous avons observé une augmentation simultanée des concentrations calculées et mesurées sur

l'ensemble du territoire. Sachant que les flux d'entrée du modèle sont constants quelles que soient la saison et l'heure de la journée, il semble que la météorologie joue un rôle clé dans la répartition des polluants. Toutefois, les ordres de grandeur des concentrations massiques modélisées ne sont pas en adéquation avec les concentrations massiques mesurées, que ce soit au niveau national ou au niveau local. Il est clair que les émissions varient dans le temps (jour/nuit, été/hiver), ce qui n'est pas pris en compte dans le cadastre. D'autre part de nombreuses espèces ne sont pas prises en compte et ne sont pas émises conjointement aux SIA et particules primaires mais interviennent durant le transport (telle la formation de SOA).

Dans la littérature, [Marmer and Langmann \(2007\)](#) ont modélisé la distribution de l'aérosol. Ils ont utilisé des facteurs d'émissions mensuels et pour chaque pays (base de données EMEP). Ils se sont principalement intéressés aux $PM_{2.5}$, en séparant le sulfate des composés carbonés. La concentration et la variabilité du sulfate ont été correctement modélisées tandis que pour les composés carbonés, le modèle sous estime les concentrations (jusqu'à un ordre de grandeur). Au contraire, [Guillaume et al. \(2008\)](#) ont modélisé les concentrations en carbone suie au puy de Dôme et ont observé un bon accord entre les simulations et les mesures. L'écart important que nous avons observé entre la modélisation et les concentrations mesurées peut être dû soit à l'épisode de pollution exceptionnellement concentré qui serait sous-estimé par le modèle soit d'une mauvaise prise en compte d'un paramètre dans le modèle qui aurait pour conséquence une sous-estimation des concentrations également en routine. Nous ne pouvons pas conclure à ce propos puisque nous n'avons pas réalisé de simulations en routine.

A.7 Conclusion

Régulièrement dans l'année, nous pouvons constater des dépassements de la norme européenne (relative aux concentrations particulières) en France. Les analyses chimiques nous permettent de distinguer les origines naturelles (comme les poussières désertiques) ou anthropiques des particules responsables. Cependant, lorsque la plus grande partie de la masse est constituée de composés anthropiques, leur caractérisation chimique ne permet pas de conclure quant à la source géographique de production. Au cours de ce chapitre, la modélisation a permis 1) de confirmer que la grande quantité de matière échantillonnée lors d'un épisode de très fortes concentrations massiques en mars 2007 n'était pas attribuable à un transport de poussières désertiques et 2) de mettre en évidence le fait que ces panaches de

pollution n'étaient pas exclusivement imputables au transport longue distance et à la pollution des pays limitrophes. En terme quantitatif, le modèle sous-estime fortement les concentrations massiques mesurées. L'inadéquation entre modèle et mesures peut provenir d'insuffisances du cadastre d'émission du point de vue de la diversité des composés émis et de la variabilité temporelle des émissions, mais aussi du fait que le modèle ne prend pas en compte la formation de SOA au cours du transport.